

**UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMISCH
INDUZIERTEN FESTPHASENKRYSTALLISATION
VON SILIZIUM-DÜNNSCHICHTEN DURCH
DIODENLASERBESTRAHLUNG**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena



seit 1558

von Diplomphysiker Thomas Schmidt
geboren am 29.07.1986 in Gera

Gutachter:

1. PD Dr. rer. nat. habil. Fritz Falk,
Leibniz-Institut für Photonische Technologien Jena
2. apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Schmidl
Friedrich-Schiller-Universität Jena
3. Dr. rer. nat. habil. Detlef Klimm
Leibniz-Institut für Kristallzüchtung Berlin

Tag der Disputation: 09.04.2015

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	3
1.1.	Anwendung und Herstellung kristalliner Siliziumschichten	3
1.2.	Stand der Forschung	4
1.3.	Zielstellung und Methodik	7
2.	Experimentelle Methoden.....	9
2.1.	Elektronenstrahlverdampfung	10
2.2.	Spektrale Ellipsometrie und UV/VIS-Spektroskopie	11
2.3.	Diodenlaserbestrahlung und in situ Reflexionsdiagnostik	13
2.3.1.	Aufbau zur Laserhomogenisierung	13
2.3.2.	Aufbau zur zeitaufgelösten Reflexionsmessung	16
2.3.3.	Umwandlungsstadien	18
3.	Simulation des Temperaturverlaufes während der Diodenlaserbestrahlung	21
3.1.	Glas als Substratmaterial	22
3.2.	Silizium-Wafer als Substratmaterial	24
3.3.	Phasenübergänge	25
3.4.	Evaluation der Simulation	27
3.4.1.	Thermische Parameter des Substrates	28
3.4.2.	Optische Parameter des Siliziums	30
4.	Kinetik der Festphasenkristallisation von Silizium	36
4.1.	Keimbildung	36
4.1.1.	Klassische Keimbildungstheorie	36
4.1.2.	Analytische Näherung der Keimbildungsrate	38
4.1.3.	Simulation der Keimbildung	41
4.2.	Keimwachstum	45
4.3.	Kristalliner Anteil	46
4.4.	Kinetische Parameter	48
4.4.1.	Arrhenius-Verhalten	48
4.4.2.	Modell zur Parameterextraktion	53

5.	Untersuchung der Kristallisationskinetik bei hohen Temperaturen	58
5.1.	Erzeugung konstant hoher Temperaturen	58
5.1.1.	Verwendetes Materialsystem	58
5.1.2.	Temperaturberechnungen, Reproduzierbarkeit und Homogenität	60
5.1.3.	Konstruktion der Leistungskurve für eine konstante Temperatur.....	64
5.2.	Messung der Keimbildungskinetik	67
5.2.1.	Berechnung des kristallinen Anteils aus dem TRR-Signal	68
5.2.2.	Modell zur Interpretation der Messkurven.....	69
5.2.3.	Eigenschaften der Messkurven	74
5.2.4.	Bestimmung der mittleren Kristallitgröße	78
5.2.5.	Materialparameter	81
5.3.	Festphasenepitaxie bei hohen Temperaturen	87
5.3.1.	Abschätzen von Epitaxieweiten	87
5.3.2.	Festphasenepitaxie bei amorphisierten Wafern.....	90
5.3.3.	Festphasenepitaxie bei amorph abgeschiedenen Dünnschichten	93
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	97
Anhang	100
A1.	Matrixmethode zur Berechnung von Interferenzeffekten in Mehrschichtsystemen.....	100
A2.	Materialparameter für die Temperatursimulation	103
A3.	Ergänzung zur Temperatursimulation für die Bestrahlung zur Keimschichtherstellung.....	104
Literaturverzeichnis	107
Abbildungsverzeichnis	123
Tabellenverzeichnis	125
Abkürzungen und Symbole	126
Danksagung.....	130
Publikationen und Präsentationen.....	132
Lebenslauf	134
Ehrenwörtliche Erklärung	135

1. Einleitung

Silizium ist trotz großer Konkurrenz, vor allem durch Galliumarsenid, immer noch das wichtigste Material in der Halbleitertechnik. Neben seinem häufigen Vorkommen in der Erdkruste kann es billig hergestellt werden, ist mechanisch und thermisch sehr stabil, nicht toxisch und gut verstanden. Für Anwendungen in der Mikroelektronik ist es sehr vorteilhaft, dass Silizium ein natürliches Oxid besitzt, welches als Isolationsschicht verwendet werden kann. Um der immer weiter voranschreitenden Miniaturisierung im Nanometer-Maßstab Rechnung zu tragen, ist deshalb intensive Forschung zur Herstellung dünner Siliziumschichten notwendig.

1.1. Anwendung und Herstellung kristalliner Siliziumschichten

Die Herstellung von Silizium-Dünnschichten erfolgt in den meisten Fällen durch chemische oder physikalische Gasphasenabscheidung, obwohl es auch aktuelle Ansätze für Nicht-Vakuum-Prozesse gibt [1]. Mit entsprechend gewählten Prozessparametern kann direkt kristallines Silizium (c-Si) deponiert werden, z. B. durch Plasmaunterstützte Chemische Gasphasenabscheidung (PECVD – plasma enhanced chemical vapor deposition) [2], Niederdruck Chemische Gasphasenabscheidung (LPCVD – low pressure chemical vapor deposition) [3], Heißdraht-aktivierte Chemische Gasphasenabscheidung [4] oder Elektronenstrahlverdampfung (EBE – electron beam evaporation) [5]. Die oft notwendigen hohen Substrattemperaturen bei der Herstellung schränken die industrielle Anwendung jedoch ein. Auch erfordern die teils unzureichende Kristallinität solcher Schichten aufwendige Nachbehandlungen [6]. Der überwiegende Teil kristalliner Siliziumschichten wird durch die nachfolgende Kristallisation amorph abgeschiedenen Materials hergestellt. Der Kristallisationsvorgang ist dabei ein Schlüsselprozess in der Mikroelektronik, angefangen bei der Herstellung von Mikroprozessoren und Dünnschichttransistoren bis hin zur Photovoltaik [7]. Da amorphes Silizium (a-Si) ein metastabiles Material ist, kann es sowohl über einen Schmelz- und Erstarrungsprozess als auch über eine direkte Umwandlung in der festen Phase kristallisiert werden. Beide Arten der Phasenumwandlung haben Vor- und Nachteile und sind von großem ökonomischen und wissenschaftlichen Interesse. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Festphasenkristallisation von Silizium (SPC – solid phase crystallization).

Je nach eingesetzter Technik und entstehender Kristallstruktur existieren eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten solcher Schichten. Thermisch in der Festphase kristallisierte Strukturen aus nanokristallinem Silizium und amorphem SiO_2 zeigen ein exzellentes Ladungsträgerspeichervermögen, was eine gute Anwendbarkeit für nicht-flüchtige Speicher impliziert [8]. Auch können solche Schichten in vertikalen NAND-Speichern (nach dem Logikbaustein „not and“) als Tunnelmaterial eingesetzt werden [9,10]. In der Photovoltaik wurden kommerzielle Module bereits auf Basis festphasenkristallisierter Schichten hergestellt [11] und auch Konzepte, welche sich festphasenepitaktisches Wachstum (SPE – solid phase epitaxy) zu Nutze machen, existieren [12,13]. Besondere Aufmerksamkeit

erfährt die Kristallisation im thermischen Nichtgleichgewicht durch sehr schnelles Erhitzen, da hiermit polykristallines Material hoher elektronischer Qualität („device-grade“) auf günstigen Substraten mit geringer thermischer Toleranz hergestellt werden kann [14]. Vor allem zur Produktion von Dünnschichttransistoren für aktive Matrix-Displays sind Kristallisationen im Millisekunden-Bereich, z. B. durch Blitzlampenbestrahlung, attraktiv, da der Träger der Siliziumschichten Temperaturen von 450 °C nicht lange überschreiten darf, um die bereits aufgetragenen Bauelemente zu schützen [15,16]. Durch die sehr schnelle und lokale Erhitzung werden im Silizium kurzzeitig Temperaturen im Bereich von 1000 °C erzeugt und die Kristallisation läuft während einiger Millisekunden oder weniger Sekunden ab, wobei der Träger weitgehend unbeeinflusst bleibt. Quantitative Untersuchungen zur Kinetik der SPC bei solch hohen Temperaturen bringen jedoch große experimentelle Probleme mit sich und sind in der Literatur auch kaum zu finden. Zudem behandeln die vorhandenen Arbeiten zur Festphasenumwandlung von amorphem Silizium die Thematik meist nicht ganzheitlich, sondern vernachlässigen bestimmte Teilaspekte, was zu vielen offenen Fragen bei der Interpretation der Messungen führt. An dieser Stelle knüpft die vorliegende Arbeit an.

1.2. Stand der Forschung

Erste Arbeiten zur Quantifizierung von SPC bei Silizium gibt es bereits seit Anfang der 1970er Jahre [17,18] und sind noch heute Gegenstand der Forschung, wie zahlreiche aktuelle Veröffentlichungen zeigen [7,19–24]. Es wurden verschiedenste Methoden angewandt, um die einzelnen Kristallisationsparameter zugänglich zu machen. Die direkteste Variante den Kristallisationsvorgang zu verfolgen ist das Beobachten der Phasenumwandlung durch Transmissions- (TEM) oder hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie (REM) [25–30]. Durch das Auszählen und Vermessen der gebildeten Keime zu verschiedenen Zeitpunkten während des Vorgangs, kann die Keimbildungsrate und Wachstumsgeschwindigkeit direkt angegeben werden, was ein großer Vorteil gegenüber allen nachfolgend genannten Methoden ist. Außerdem können die Untersuchungen orts aufgelöst geschehen. Nachteilig an dieser Methode sind die teils aufwendige und destruktive Probenpräparation, der kleine Bildausschnitt und das aufwendige Analysieren der Einzelbilder. Außerdem sollte die Kristallisation mindestens einige Minuten dauern, damit ausreichend Aufnahmen für eine quantitative Analyse angefertigt werden können. Auch Röntgenbeugung (XRD – X-ray diffraction) kann genutzt werden, um die fortschreitende Kristallisation in situ zu beobachten [31–34]. Anhand der Entwicklung des $\langle 111 \rangle$ -Peaks kann (unter der Annahme einer statistischen Verteilung vorhandener Kristallorientierungen) auf den kristallinen Anteil geschlossen werden. Auch diese Messmethode ist relativ langsam, sodass nur Vorgänge im Minutenbereich oder darüber verfolgt werden können. Die Ortsauflösung ist durch die Spotgröße beschränkt und somit üblicherweise im mm-Bereich. Farhi et al. sowie Zellama et. al bestimmten außerdem den kristallinen Anteil durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit [32,35]. Da kristallines Silizium deutlich leitfähiger als amorphes Silizium ist, kann mit Hilfe der Landauer Theorie

[36] die gemittelte Leitfähigkeit berechnet und damit auf den kristallinen Anteil geschlossen werden. Neben einigen Einschränkungen der Theorie selbst muss der zu kristallisierende Bereich für diese Methode kontaktierbar sein. Es können auch sehr schnelle Kristallisationsvorgänge deutlich unterhalb von Sekunden vermessen werden. Ähnlich wie beim XRD kann auch mit Raman-Spektroskopie der kristalline Anteil des Siliziums bestimmt werden [21,27,29,30,37–39]. Vorteilhaft ist die im Vergleich zum XRD hohe Ortsauflösung (μ -Raman) wobei auch diese Methode, je nach Apparatur, verhältnismäßig lange Messzeiten im Sekunden- und Minutenbereich benötigt. Mit Hilfe der UV-Reflexionsspektroskopie kann auch auf den kristallinen Anteil geschlossen werden, da kristallines Silizium charakteristische Reflexionspeaks im UV-Bereich hat, welche sich mit zunehmender Amorphisierung verbreitern [30,31]. Die Ortsauflösung ist durch die Spotgröße festgelegt. Die Zeitauflösung wird durch die Messzeit des Spektrometers bestimmt, welche meist mehrere Minuten für ein Spektrum beträgt. Auch durch optische Transmissionsmikroskopie, kann die Kristallisation verfolgt werden [30,31]. Da kristallines Silizium im Sichtbaren transparenter ist als a-Si, kann zumindest der Start und Endpunkt der Kristallisation bestimmt werden. Der genaue kristalline Anteil lässt sich aber nur schwer ermitteln. Bei größeren Körnern im μm -Bereich kann die Bildung einzelner Kristallite gezielt verfolgt werden. Ebenso ist es möglich die Transmission eines Lasers durch eine dünne Schicht auf einem transparenten Substrat zu verfolgen, um daraus den kristallinen Anteil zu ermitteln [40]. Neben der Transmission kann man sich auch die Reflexion des Lichtes an den zu kristallisierenden Schichten zunutze machen, welche ähnliche Vor- und Nachteile bietet. Eine sehr ausführliche Arbeit unter Verwendung dieser Methode wurde von Olson und Roth vorgelegt [41]. Sie verwendeten einen auf die Probe gerichteten HeNe-Laser dessen Reflexion zeitaufgelöst vermessen wird. Daraus lassen sich sowohl der Kristallisationsvorgang rekonstruieren als auch bestimmte Rückschlüsse auf die erzeugten Temperaturen ziehen. Mit Hilfe dieser Methode können auch Phasenfrontgeschwindigkeiten vermessen werden, da eine planare a-Si/c-Si-Grenzfläche zu Interferenzeffekten im Reflexionssignal führt [41,42]. Die zeitliche Auflösung der Methode ist allein durch die Messelektronik beschränkt und kann somit im ns-Bereich liegen. Die Ortsauflösung ist durch den Strahldurchmesser auf der Probenoberfläche gegeben und kann somit, je nach Optik, im unteren μm -Bereich liegen.

Neben den vielen verschiedenen Möglichkeiten den Kristallisationsvorgang zu beobachten, existieren auch mehrere Methoden um ihn zu induzieren bzw. zu beschleunigen, z. B. durch hohen Druck [43] oder durch Ionenbestrahlung [25,44]. Meist wird der Phasenübergang aber durch das Erhöhen der Schichttemperatur gesteuert, was auf verschiedene Art und Weise geschehen kann. Um später eine sichere quantitative Analyse der kinetischen Parameter zu ermöglichen, ist es dabei nötig, einen isothermen Vorgang voraussetzen zu können, was speziell bei schnellen Umwandlungen nicht trivial ist.

Der größte Teil alter und neuerer Arbeiten befasst sich mit der Festphasenumwandlung bei Temperaturen von 500...750 °C [26,28,29,31–34]. In diesem Bereich vergehen meist einige Minuten bis Stunden, bis das amorphe Ausgangsmaterial durch SPC umgewandelt wurde.

Durch diese langen Zeiträume ist es möglich auch langsame Messverfahren anzuwenden, wie sie oben beschrieben wurden. Außerdem können solche Temperaturen mit konventionellen Öfen oder Heizplatten erzielt werden. Die Zeit, die benötigt wird um die Probe auf die gewünschte Temperatur zu bringen, ist dabei immer noch klein gegen die Gesamtdauer des Vorgangs, weshalb er als näherungsweise isotherm betrachtet werden kann. Somit ist es verhältnismäßig leicht möglich, Kristallisationsparameter zu bestimmen. Zudem spielt die Keimbildungsrate gegenüber der Wachstumsgeschwindigkeit eine eher untergeordnete Rolle, weshalb die entstehenden Kristallite Größen von einigen hundert Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern haben können und damit gut zu untersuchen sind.

Komplizierter wird es bei hohen Temperaturen oberhalb von 800 °C [21]. Durch die kurzen Kristallisationszeiten, welche im Sekunden- bis Mikrosekundenbereich liegen, muss das Aufheizen der Schichten sehr schnell erfolgen und erfordert deshalb Wärmequellen wie Laser [27,37–39,41], Halogenlampen [45], Blitzlampen [15] oder Plasmen [46]. Dabei erschwert der meist örtlich begrenzte Bestrahlungsbereich sowohl die Messung der Kristallisation als auch die Bestimmung der Temperaturverhältnisse. Durch die hohen Heizraten können zudem während der Messung nur schwer stationäre Temperaturverhältnisse erzielt werden, da die Wärmeabfuhr durch das Substrat bzw. die Umgebung dafür zu gering sind. Es ist deshalb nicht ohne weiteres möglich, quantitative Kristallisationsparameter in diesem Temperaturbereich zu bestimmen. Ein gutes Beispiel dafür liefern Hong et al., die durch die Verwendung eines Rohrofens bei Temperaturen über 800 °C ein extrem abweichendes Verhalten der Temperaturabhängigkeit von Kristallisationszeit und Korngröße feststellten [21]. Die Kristallisation fand schon vor dem Erreichen der angegebenen Endtemperatur statt, was die Autoren auch selbst anmerkten. Die in der vorliegenden Dissertation vorgestellte Messmethodik (siehe auch Abschnitt 1.3) zeigt eine Möglichkeit auf, mit diesen Problemen umzugehen.

Im Rahmen der Literaturrecherche wurden lediglich zwei weitere Arbeiten gefunden, die sich mit der Extraktion von kinetischen Parametern der Keimbildung und des Wachstums während der SPC von Silizium bei so hohen Temperaturen befassen. Diese sollen nun kurz näher beleuchtet werden. Mannino et al. [37] bestimmten numerisch Temperaturprofile während einer Diodenlaserbestrahlung. Diese waren sowohl stark zeit- als auch ortsabhängig. Die amorphen Schichten wurden durch Ionenimplantation (IA) von Silizium-Wafern erzeugt, weshalb sowohl SPE als auch SPC stattfand. Nach erfolgter Kristallisation wurden die Proben durch Elektronenmikroskopie und Raman-Spektroskopie hinsichtlich Kristallinität, Korngröße und zurückgelegter Epitaxieweite untersucht. Die Bestimmungsgleichungen für die Kristallisation wurden für das errechnete zeitabhängige Temperaturprofil gelöst und die kinetischen Parameter so lange variiert, bis die gemessene Struktur des Materials nach der Kristallisation möglichst gut angenähert werden konnte. Auf diese Art und Weise wurden indirekt Rückschlüsse auf die relevanten Parameter gezogen. In der etwas älteren aber sehr umfangreichen Arbeit von Olson et al. [41] wurden verschiedene Laserquellen genutzt um Temperaturen über 725 °C zu erzeugen. Für

Temperaturen bis 1100 °C wird dabei ein cw-Argon-Laser zum Erwärmen der Schichten eingesetzt und davon ausgegangen, dass bei konstanter Leistung ausreichend schnell ein stationärer Temperaturzustand erreicht wird, um die Anstiegszeit für Aussagen bzgl. der Kinetik zu vernachlässigen. Da Silizium-Wafer als Substrate eingesetzt wurden, könnte die Wärmeabfuhr dafür hoch genug sein. Einen Beweis dafür bleiben die Autoren jedoch schuldig. Für noch höhere Temperaturen führen Olson und Roth an, dass die Anstiegszeiten bei der weiteren Verwendung dieses Lasers berücksichtigt werden müssten, weshalb ein blitzlampengepumpter Farbstofflaser mit deutlich höheren Fluenzen und damit schnelleren Temperaturanstiegszeiten eingesetzt wurde. Da aber selbst durch Wafer so hohe zugeführte Energien nicht abgeführt werden können, wurden viele kurze Pulse aneinander gereiht, um im Mittel eine pseudo-konstante Temperatur zu erzeugen. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Kristallisationskinetik sind aber nicht ohne weiteres auf reale stationäre Temperaturverhältnisse übertragbar, da beim wiederholten Aufheizen immer wieder eine Inkubationszeit der Keime durchlaufen werden muss [47], welche in Kapitel 4 näher erläutert wird. Bei beiden Bestrahlungsvarianten wurden Rückschlüsse auf die erzeugten Temperaturen durch Messung der Reflektivität gezogen, deren Abhängigkeit von der Temperatur als bekannt voraus gesetzt wurde. Dies ist durchaus problematisch, wie in Kapitel 3 dargelegt wird. Für die vergleichsweise geringen Heizraten des Ar-Lasers wurden außerdem numerische, aber nur stationäre, Temperatursimulationen durchgeführt, um die Aussagen zu stützen. Bei höheren Heizraten lieferten diese keine sinnvollen Werte mehr. An dieser Stelle muss also betont werden, dass die so erhaltenen Materialparameter also durchaus kritisch zu betrachten sind.

Neben den eben erläuterten experimentellen Schwierigkeiten existieren aber auch Unstimmigkeiten bei der Interpretation der Messungen im Rahmen einer geschlossenen Keimbildungs- und Wachstumstheorie. Die meistens zugrunde gelegte klassische Keimbildungstheorie (CNT – classical nucleation theory) eignet sich nicht uneingeschränkt, um die erhaltenen Ergebnisse zu erklären, worauf in Kapitel 4 noch ausführlich eingegangen wird.

1.3. Zielstellung und Methodik

Ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung einer prinzipiellen Methodik, um die Kinetik der Festphasenumwandlung amorphen Siliziums im Millisekundenbereich bei hohen Temperaturen zu untersuchen. Qualitativ sollte sich zwar immer das gleiche Kristallisationsverhalten ergeben, quantitative Aussagen sind aber nur in engen Grenzen allgemeingültig, da die Kinetik sehr materialspezifisch ist. Zum einen hängt sie stark vom Herstellungsprozess [29] und damit von internen Einflussfaktoren wie der Defektdichte [48], Verunreinigungen [12,49–54] und Verspannungen [55] im System ab. Zum anderen haben natürlich auch externe Faktoren großen Einfluss, wie Kraftfelder [56], Druck [43,52,57], Ionenbestrahlung [25,44,52] oder natürlich die Temperatur.

Das Aufheizen des Materials erfolgt in dieser Arbeit mit einem Diodenlaser, welcher bei 808 nm emittiert und die nötigen Leistungsdichten vorweisen kann, um Silizium-

Dünnschichten auf verschiedenen Substraten innerhalb weniger Millisekunden auf Temperaturen weit über 1000 °C zu erhitzen. Zudem sind solche Laser heutzutage im industriellen Maßstab verhältnismäßig günstig und mit sehr flexibler, homogener Strahlgeometrie verfügbar [58]. Die Phasenumwandlung wird in situ durch zeitaufgelöste Reflexionsdiagnostik (TRR – time resolved reflectivity) verfolgt und die auftretenden Temperaturen durch numerische Simulationen bestimmt. Durch die Kombination einer zeitabhängigen Leistungskurve des Diodenlasers mit einem speziellen Schichtsystem kann der Kristallisationsvorgang quantitativ interpretiert werden. Das Schichtsystem beruht auf einer mit SiO₂ gekapselten Molybdänschicht, welche eine vom Zustand des Siliziums unabhängige Absorption der Laserstrahlung und damit Aufheizung der Probe ermöglicht. Die zeitabhängige Leistungskurve erzeugt die notwendigen isothermen Verhältnisse, um die Experimente korrekt zu interpretieren.

Am Beispiel von amorphem Silizium, welches durch Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden wird, werden kinetische Parameter bestimmt und im Rahmen einer ganzheitlichen Theorie interpretiert. Insbesondere wird dabei das Wechselspiel zwischen Keimbildung und Keimwachstum betrachtet, um z. B. Rückschlüsse auf mögliche Epitaxie oder die Kristallinität erzeugter Schichten schließen zu können. Eine geringe Keimbildungsrate und eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit führen zu einem geringen Anteil an feinkristallinem Material und größeren Kristalliten, welche beispielsweise die Feldeffekt-Mobilität in Dünnschichttransistoren erhöhen [59]. Zudem behindert spontan kristallisiertes Material das Fortschreiten einer Epitaxiefront [37] bzw. inkludiert Nanokristallite im epitaktisch gewachsenen Material.

In Kapitel 2 werden die wichtigsten experimentellen Methoden erläutert und der entwickelte Messaufbau erklärt. Kapitel 3 beschreibt die numerischen Simulationen zur Berechnung der Temperaturverteilungen. Die erhaltenen Ergebnisse werden anhand bestimmter Charakteristika der TRR-Kurven verifiziert und bewertet. Alle weiteren Ergebnisse können dann im Kontext der konkreten Temperaturverläufe diskutiert werden. Kapitel 4 behandelt den Kristallisationsvorgang auf Basis einer angepassten klassischen Keimbildungstheorie (CNT), der Wachstumsgeschwindigkeit nach Jackson und Chalmers und des kristallinen Anteils nach Johnson, Mehl, Avrami und Kolmogorov. Im letzten Teilabschnitt wird dabei auf die Extraktion kinetischer Parameter eingegangen und eine Übersicht vorhandener Werte aus der Literatur gegeben. In Kapitel 5 wird die Kristallisationskinetik des verwendeten amorphen Siliziums quantitativ bei den relevanten Temperaturen untersucht, wobei im letzten Teilabschnitt die Möglichkeit von Festphasenepitaxie und deren Limitierungen diskutiert werden. Kapitel 6 fasst die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf sinnvolle weiterführende Arbeiten.

2. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel sollen die wichtigsten in der Arbeit angewandten experimentellen Methoden zur Herstellung und Charakterisierung der Silizium-Dünnschichten beschrieben werden. Neben den unten ausführlich beschriebenen Verfahren wurden auch weitere Möglichkeiten der Schichtherstellung und Analyse am Leibniz-Institut für Photonische Technologien Jena (IPHT), an der Ernst-Abbe-Fachhochschule Jena (EAH), an der Friedrich-Schiller-Universität Jena (FSU) und am Research Institute for Technical Physics and Materials Science Ungarn (MFA) genutzt:

- Atomic Layer Deposition (ALD): zur Abscheidung von SiO_2 und Al_2O_3 (Kapitel 5.1.1), durchgeführt von A. Gawlik (IPHT; mit FS 200 von Beneq) und M. Ziegler (IPHT; mit OpAl von Oxford Instruments PLC),
- Ionenimplantation (IA): zur Amorphisierung von Silizium (Kapitel 5.3.2), durchgeführt von A. Johannes (FSU; mit Ionenbeschleuniger ROMEO),
- Magnetron-Sputtern: zur Abscheidung von Molybdän (Kapitel 5.1.1), durchgeführt von H. Schneidewind (IPHT)
- Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD): zur Herstellung von SiO_2 -Schichten (Kapitel 5.1.1), durchgeführt von A. Ihring (IPHT; mit SI500D von Sentech),
- Atomic Force Microscopy (AFM): zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen (Kapitel 5.2.4 und 5.3.2), durchgeführt von C. Schmidt (IPHT; mit M5 von Park Scientific),
- Profilometrie: zur groben Bestimmung von Schichtdicken (Kapitel 5), durchgeführt von mir (mit P-10 von Tencor),
- Rasterelektronenmikroskopie (REM): zur Untersuchung der Mikrostruktur der Proben (Kapitel 5.2.4), durchgeführt von A. Dellith (IPHT; mit JSM-6300F von JEOL) und Sharang (EAH; mit Ultra 55 von Zeiss),
- Electron Backscatter Diffraction (EBSD): zur Untersuchung der kristallinen Struktur des Siliziums (Kapitel 5), durchgeführt von mir und I. Höger (IPHT; mit Lyra von Tescan und Detektor TSL von EDAX) und Sharang (EAH; mit Ultra 55 von Zeiss und Detektor e-Flash HR von Bruker),
- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX): zur Untersuchung der Zusammensetzung von Molybdän-Targets (Kapitel 5.1.1), durchgeführt von A. Scheffel (IPHT; mit JXA-8800 von JEOL und Detektor XFlash 5010 von Bruker),
- Schichtbearbeitung mit Focused Ion Beam (FIB): zum keilförmigen Materialabtrag um Amorphisationstiefen zu messen (Kapitel 5.3.2), durchgeführt von I. Höger (IPHT; mit Lyra von Tescan),
- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): zur Untersuchung von Querschnitten teilweise epitaktisch gewachsener Proben (Kapitel 5.3.3), durchgeführt von J. Lábár (MFA; mit JEM-3010 von JEOL),
- Raman-Spektroskopie: zur Untersuchung der Kristallinität von Silizium (Kapitel 5.1.2), durchgeführt von M. Jahn (IPHT; mit Alpha 300 SR von WITec),

- Röntgenbeugung (XRD): zur Bestimmung der mittleren Kristallitgröße nach der SPC (Kapitel 5.2.4), durchgeführt von C. Schmidt (IPHT; mit X'Pert Pro von PANalytical) und J. Liefieith (EAH; mit D8 Discover von Bruker),
- Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS): zur Untersuchung von Verunreinigungen der Grenzfläche für das epitaktische Wachstum (Kapitel 5.3.3), durchgeführt von B. Eisenhawer (IPHT; mit Maxim Workstation von Hiden Analytical).

Wegen ihrer untergeordneten Relevanz für diese Arbeit soll auf all diese Verfahren aber nicht näher eingegangen werden. Falls notwendig findet sich eine genauere Beschreibung einzelner Aspekte der Herstellungs- und Messmethoden an den entsprechenden Stellen im Text.

2.1. Elektronenstrahlverdampfung

Soweit es nicht anders vermerkt ist, wurden die in dieser Arbeit verwendeten Siliziumschichten durch Elektronenstrahlverdampfung hergestellt. In einer Hochvakuumkammer werden dabei über die Glühemission einer Kathode Elektronen freigesetzt und über Ablenkmagneten auf das gewünschte Target, welches in einem Schmelztiegel lagert, beschleunigt [60]. Je nach angelegtem Kathodenstrom und dem daraus folgenden Elektronenemissionsstrom wird das Material dabei bis zum Schmelz- und Siedepunkt erhitzt. Hierbei ist es wichtig das zu verdampfende Material zuerst gleichmäßig aufzuschmelzen um eine möglichst ebene Oberfläche und damit eine homogene Verdampfung zu gewährleisten. Um Verunreinigungen zu vermeiden, sollte außerdem der geschmolzene Bereich nicht mit den Tiegelwänden in Berührung kommen und diese so kalt wie möglich bleiben. Die Wände des Schmelztiegels sind deshalb meist aus hoch wärmeleitfähigen Materialien gefertigt und werden zudem aktiv gekühlt. Das verdampfende Material scheidet sich schließlich in fester Form auf dem Substrat ab. Abhängig von den gewählten Prozessparametern entsteht dabei ein loses Partikelgefüge bis hin zur geschlossenen Schicht. Zusätzlich besteht bei den meisten Anlagen die Möglichkeit das Substrat vorzuheizen und so zusätzlichen Einfluss auf die Schichteigenschaften zu nehmen. Elektronenstrahlverdampfung bietet hohe Beschichtungsraten und eine hohe Schichtreinheit [61]. Die zu verdampfenden Materialien sollten elektrisch leitfähig sein um Aufladungseffekte zu vermeiden. Die Abscheidung erfolgt relativ non-konform, da die Teilchen praktisch nur aus der Richtung des Tiegels am Substrat ankommen und Stoß- und Streuprozesse untereinander eine untergeordnete Rolle spielen.

In dieser Arbeit wurden als Targets Silizium-Quader ($5 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$) mit einer Reinheit $> 99,999995 \%$ in einen wassergekühlten Kupfertiegel gefüllt und vor der Beschichtung bei niedrigem Emissionsstrom gleichmäßig aufgeschmolzen. Die verwendete Anlage erreichte einen Basisdruck $< 1\text{E-}9 \text{ mbar}$, wobei während der Abscheidung ein Arbeitsdruck im Bereich von $1\text{E-}8 \dots 1\text{E-}7 \text{ mbar}$ herrschte. Es waren Beschichtungsraten von mehr als 300 nm/min möglich. Als Substrat konnten quadratische Platten mit bis zu 10 cm Kantenlänge verwendet werden. Alternativ konnten auch zeitgleich 4 Proben mit

5 cm Kantenlänge oder 9 Proben mit 2,5 cm Kantenlänge beschichtet werden. Die Schichtdickenhomogenität war über die vollen 10 cm besser als 10 %. Die Substrate konnten über einen Strahlungsheizer auf Temperaturen über 800 °C vorgeheizt werden. Die tatsächlich erreichte Temperatur kann dabei bis zu 100 °C von der vom mitbestrahlten Thermoelement erfassten Temperatur abweichen und hängt maßgeblich vom Substrat selbst bzw. dessen Emissionsgrad ab.

Außerdem wurden mit einer anderen kleineren Anlage Molybdän-Schichten hergestellt (siehe Kapitel 5.1). Hierzu wurden Stückchen von hochreinem Mo-Blech in einen Mo-Tiegel gefüllt und durch den Elektronenstrahl erwärmt. Im Gegensatz zu Silizium konnte allerdings kein Schmelzen des Materials erreicht werden, da sorgfältig darauf zu achten war, den Verdampfertiegel nicht zu stark zu belasten. Das Material wurde lediglich erweicht und sublimierte. Auch in dieser Anlage war ein Vorheizen während der Beschichtung möglich.

2.2. Spektrale Ellipsometrie und UV/VIS-Spektroskopie

Bei der spektralen Ellipsometrie vermisst man die polarisierenden Eigenschaften von Materialien auf einfallende elektromagnetische Wellen unterschiedlicher Wellenlänge und zieht daraus Rückschlüsse auf verschiedene physikalische Parameter. Unter geeigneten Umständen kann beispielsweise die Dicke von Dünnschichten genauer als mit jedem anderen Verfahren bestimmt werden. Weiterhin kann man die komplexen optischen Funktionen, Oberflächenrauigkeiten oder Schichtzusammensetzungen detektieren [62]. Generell beruht die ellipsometrische Messung darauf, definiert polarisiertes Licht auf die Probe einzustrahlen und nach der Reflexion (oder Transmission) wieder den (i. A. elliptischen) Polarisationszustand zu bestimmen [63]. Bei der spektralen Ellipsometrie wird die Polarisation wellenlängenabhängig aufgenommen um die Dispersion der zu messenden Größen zu bestimmen.

Die eigentliche Schwierigkeit bei ellipsometrischen Analysen besteht in der Interpretation der Daten. Der durch p- und s-Anteil charakterisierte Polarisationszustand des reflektierten (transmittierten) Lichtes muss durch ein angenommenes Modell für die vermessene Probe (z. B. mehrere Dünnschichten auf einem Substrat) korrekt wiedergegeben werden. Durch Anpassung der dafür relevanten Parameter (z. B. Schichtdicke, dielektrische Konstanten) wird versucht, eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen theoretischem und gemessenem Polarisationszustand hervorzurufen. Da in der Praxis meist viele Unbekannte das optische System beeinflussen, werden Ellipsometermessungen oft unter mehreren Einfallswinkeln vorgenommen um die Anzahl der Freiheitsgrade bei der Anpassung zu reduzieren. Für die meisten Materialien liefern recht flache Einfallswinkel von $> 50^\circ$ die besten Ergebnisse, da hier der Unterschied in der Reflexion (Transmission) der beiden Polarisationskomponenten am größten ist.

Um eine noch genauere Einschränkung der physikalischen Parameter zu erreichen, wurden die ellipsometrischen Daten teilweise mit den spektralen Daten für das Reflexions- und

Transmissionsvermögen der Proben kombiniert, welche mit einem UV/VIS-Spektrometer vermessen wurden. Dieses besteht im Wesentlichen aus einer Weißlichtquelle, welche über einen Monochromator einen schmalbandigen Strahl auf die Probe gibt. Mithilfe einer Integrations-Kugel wird danach der reflektierte und transmittierte Anteil für die jeweilige Wellenlänge sehr genau bestimmt. Die erhaltenen Daten können gleichzeitig mit denen der spektralen Ellipsometrie ausgewertet werden und müssen mit dem gleichen Modell erklärbar sein.

In der vorliegenden Arbeit wurden alle relevanten Materialien durch spektrale Ellipsometrie und UV/VIS-Spektroskopie vermessen um deren komplexen Brechungsindex und die Schichtdicke zu bestimmen. Dies war notwendig, um bei den Temperaturberechnungen die Einkopplung der Laserstrahlung zu simulieren (Kapitel 3) aber auch um Vorhersagen bezüglich der Reflexionsverläufe bei der TRR-Messung zu machen (Kapitel 5). Die Messungen erfolgten mit dem Gerät SE 850 der Firma Sentech, welches einen Spektralbereich von 190...2300 nm zugänglich macht. Die Auswertung der Messdaten wurde mit der Software V.A.S.E der Firma J. A. Woollam Co. durchgeführt, da diese deutlich mehr Modellierungsoptionen als die von Sentech mitgelieferte Software zur Verfügung stellt und die gleichzeitige Berücksichtigung von Reflexions- und Transmissionsdaten erlaubt. Als Spektrometer kam ein LAMBDA 900 mit Integrationskugel der Firma Perkin Elmer zum Einsatz. Der abgedeckte Spektralbereich reichte von 220...2000 nm. Die Messgenauigkeit betrug im Allgemeinen $\pm 1\%$.

Ein zusätzlicher Informationsgewinn kann außerdem dadurch erreicht werden, dass bei der Anpassung der Messdaten für die dielektrische Funktion ein physikalisch sinnvolles Modell verwendet wird. Im speziellen sollte die verwendete Dispersionsrelation mit der Kramers-Kronig-Relation konsistent sein [64]. Damit muss der gemessene spektrale Verlauf der Ellipsometerwinkel sowie der Reflexion und Transmission auch einer sinnvollen Materialdispersion genügen, was die aus der Anpassung ermittelten Werte für die physikalischen Parameter noch zuverlässiger macht. Die verwendeten Glassubstrate als auch die SiO₂-Schichten wurden mit dem generalisierten Cauchy-Modell [65] angepasst. Für amorphes Silizium wurde das Tauc-Lorentz-Modell [66] verwendet, welches explizit für amorphe Halbleiter entwickelt wurde. Um die Spektren des verwendeten EBE-Materials hinreichend gut wiederzugeben, mussten drei solcher Oszillatoren in unterschiedlichen Frequenzbereichen superponiert werden. Die Spektren kristalliner Si-Wafer ließen sich mit den tabellierten Werten für Silizium (z. B. aus [67]) problemlos anpassen. Die Dispersion von nanokristallinem Material, welches bei der laserinduzierten SPC entsteht, konnte durch eine Mischung aus c-Si (ca. 98 %) und a-Si modelliert werden. Dabei wurde die Näherung des effektiven Mediums (EMA – effective medium approximation) genutzt, wie sie in Kapitel 5.2.1 noch näher beschrieben wird. Um die Dispersion des Molybdäns korrekt wiederzugeben mussten in einem Multioszillator-Modell ein Drude- mit fünf konventionellen Lorentzoszillatoren [68] bei verschiedenen Frequenzen gekoppelt werden. Die nötige Komplexität des Modells ist vermutlich auf den nicht idealen Zustand der

hergestellten Dünnschichten zurückzuführen, auf die in Kapitel 5.1.1 noch näher eingegangen wird.

Die einzelnen Anpassungen für die jeweiligen Materialien sollen in dieser Arbeit aus Platzgründen nicht gezeigt werden. Jedoch konnten mit den oben beschriebenen Modellen alle Spektren mit sehr hoher Genauigkeit wiedergegeben werden, sodass die erhaltenen Materialparameter von hoher Signifikanz sind.

2.3. Diodenlaserbestrahlung und in situ Reflexionsdiagnostik

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Versuchsaufbau entwickelt und realisiert, der reproduzierbare und definierte Messungen der Reflektivität von Proben während einer Diodenlaserbestrahlung ermöglicht [69]. Hierfür wurden zwei Helium-Neon-Laser in das Zentrum des bestrahlten Probenbereiches fokussiert und der reflektierte Anteil durch Photodioden aufgenommen. Zum einen muss dafür ein geeignetes Strahlprofil des Diodenlasers auf der Probe erzeugt werden, welches groß genug ist, um eine sichere Positionierung der Diagnostiklaser zu ermöglichen. Zum anderen sollte es aber auch klein genug sein, um ausreichend hohe Leistungsdichten für Untersuchungen an Silizium-Wafern zu gewährleisten, die durch ihre hohe Wärmeleitfähigkeit sehr viel Energie in die Peripherie der Bestrahlungszone ableiten. Zusätzlich sollte das Strahlprofil auf der Probe auch möglichst homogen sein, damit Ungenauigkeiten beim Justieren der Diagnostiklaser möglichst wenig ins Gewicht fallen und über den Messbereich eine geringe Temperaturvariation auftritt.

2.3.1. Aufbau zur Laserhomogenisierung

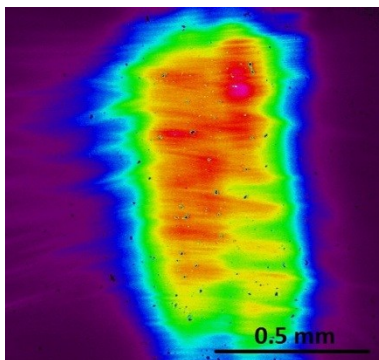


Abbildung 2-1: Strahlprofil im Fokus des DL X75 S Diodenlasers aufgenommen mit einer Strahlprofilkamera.

Als Diodenlaser stand das Modell DL X75 S der Firma RoFin-Sinar zur Verfügung. Durch die optische Überlagerung mehrerer $\text{Ga}_x\text{Al}_x\text{As}_x$ -Diodenbarren, welche wiederum aus bis zu 25 Laseremittern bestehen, sind sehr hohe cw-Leistungen von bis zu 800 W möglich [70]. Laut Herstellerangaben sollte dieser Laser im Arbeitsabstand von ca. 10 cm ein rechteckiges Profil mit den Abmessungen $0,8 \text{ mm} \times 1,2 \text{ mm}$ (gaußförmig \times Top-Hat) liefern. Abbildung 2-1 zeigt das mit einer Strahlprofilkamera im Fokus des Lasers aufgenommene Strahlprofil. Es ist zu erkennen, dass Intensitätsschwankungen von über 50 % innerhalb des Fokus auftreten, welche sehr inhomogen verteilt sind. Deutlich sind die Leistungsspitzen der einzelnen Laserbarren zu sehen. Mit solch einem Profil wäre es nur sehr schwer möglich vorherzusagen, welchen Temperaturbereich die Diagnostiklaser gerade

vermessen. Deshalb wurde entschieden, den Laserspot über nachgestellte Optiken zu homogenisieren. Die angewendete Methode beruht dabei im Wesentlichen auf zwei von der Firma Lissotschenko Mikrooptik maßgefertigten Mikrolinsenarrays, welche den Strahl zuerst in viele Segmente zerteilen und diese danach an einem Ort überlagern. Jedes Segment erfährt durch den inhomogenen Ausgangsspot eine unterschiedliche Intensität und trägt damit unterschiedlich stark zum erhaltenen finalen Spot bei. Der Durchmesser jeder der zylindrischen Mikrolinsen betrug 1,3 mm. Das Array selbst bestand aus 27×27 Linsen. Ein Schema der verwendeten Optiken findet sich in Abbildung 2-2.

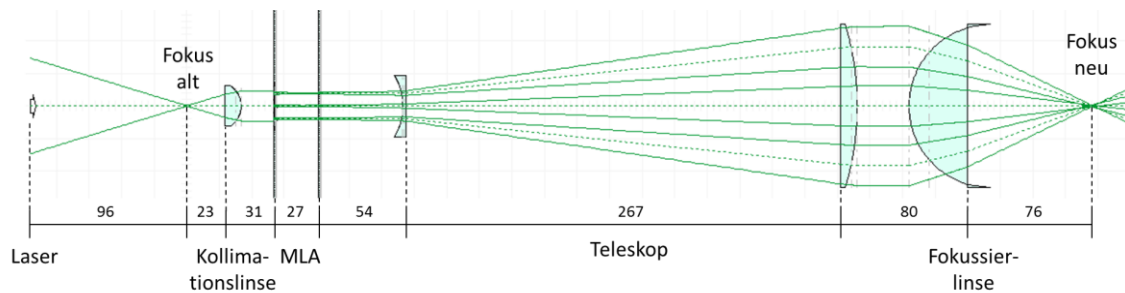


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung des Strahlverlaufs für die Homogenisierung des Diodenlasers (WinABCD). Die Abstände sind in mm angegeben. Ab dem ersten Mikrolinsenarray (MLA) sind exemplarisch nur drei der vielen entstehenden Teilstrahlen dargestellt.

Die dargestellte Berechnung der Strahlverläufe wurde mit dem Matrizenoptik-Programm WinABCD des Ferdinand-Braun-Instituts für Höchstfrequenztechnik Berlin durchgeführt. Der Ausgangsstrahl wird zuerst durch eine Sammellinse kollimiert, wodurch die große Divergenz der internen Laseroptiken von ca. 600 mrad des Lasers stark verringert wird. Das anschließende erste Mikrolinsenarray reduziert die Divergenzen der einzelnen Laserbarren von ca. 40 mrad, damit die Strahlen vom zweiten Array ohne große Leistungsverluste verarbeitet werden können. Jede Linse des zweiten Arrays produziert dann ein Bild des ersten Arrays, welches anschließend über einen Teleskopaufbau und eine nachfolgende Fokussierlinse im Abstand von ca. 8 cm verkleinert dargestellt wird. Durch den vorher parallelen Strahlengang liegen Fokal- und Bildebene übereinander.

Beim Aufbau dieser Optik gab es einige kritische Punkte zu beachten. Die Positionierung der Kollimationslinse musste durch die hohe Divergenz des Ausgangsstrahles sehr präzise erfolgen, weshalb sie auf Mikrometer-Versteller montiert werden musste. Die Kollimation wurde über die Beobachtung zweier Lochblenden mit einem Nachtsichtgerät überprüft. Ein zweiter kritischer Punkt war die Justage des Mikrolinsenarrays. Im Verlauf der Justagearbeiten stellte sich heraus, dass es durch einfaches Verschieben der Arrays zueinander nicht möglich war, eine Homogenität des Strahles im gewünschten Maße zu erzielen. Als Ursache konnte das ungünstige Verhältnis der Dimensionierung von Mikrolinsen und Leistungsverteilung im ursprünglichen Strahlprofil identifiziert werden. Leistungsspitzen, welche im Profil bedingt durch die Laserbarren ungefähr parallel verlaufen, trafen immer in gleicher örtlicher Verteilung auf jede einzelne Mikrolinse, da diese (zufällig) in ungefähr gleichem Abstand parallel angeordnet waren. Eine Überlagerung dieser gleichartigen Bilder führte deshalb letztendlich zu einem inhomogenen

Gesamtbild. Zur Lösung des Problems, wurden die Mikrolinsenarrays gegen den Laser verkippt.

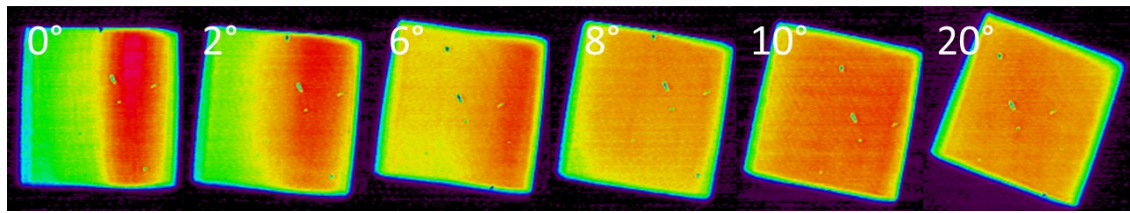


Abbildung 2-3: Einfluss der Verkipfung der MLA gegen den Laser auf die Homogenität des Flecks. Die Aufnahmen stammen von einer Strahlprofilkamera am späteren Ort der Probe.

Abbildung 2-3 zeigt den Einfluss des Winkels auf die Homogenität des Flecks. Diese nimmt bei stärkerer Drehung immer weiter zu, da die Einzellinsen immer unterschiedlicher Intensitätsverteilungen erfahren. Die nunmehr unterschiedlichen Intensitätsverteilungen pro Linse führten zu einem homogenen Gesamtbild. Im finalen Aufbau wurde der Laser um 45° gegen die Tischebene gekippt, da eine Verkipfung der Mikrolinsenarrays ihre Justage erschwert hätte (Verstellelemente in Tischebene und senkrecht dazu). Es war außerdem darauf zu achten, dass die beiden Arrays korrekt zueinander ausgerichtet waren, sodass jede Linse des zweiten Arrays exakt einer Linse des ersten Arrays in Strahlrichtung gegenüberstand. Auch die Verkipfung und Verdrehung der Arrays zueinander musste exakt stimmen.

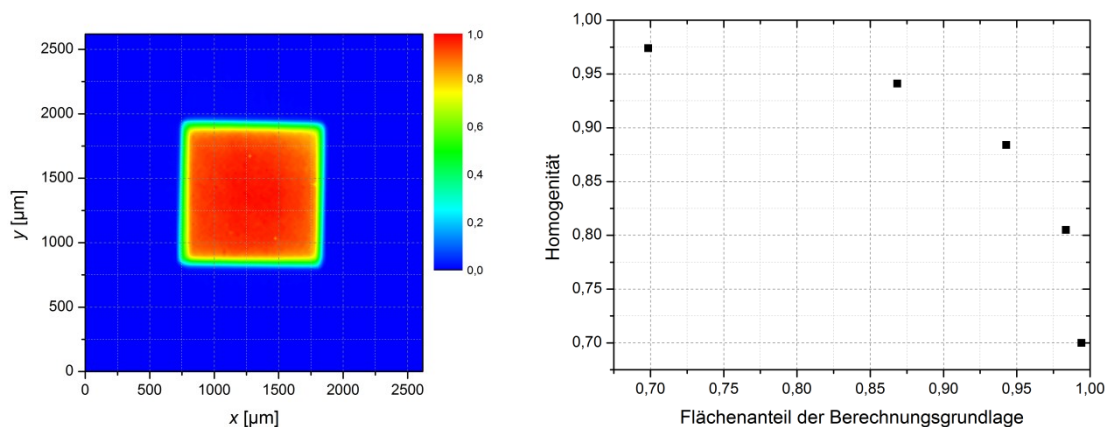


Abbildung 2-4: Finales Strahlprofil (links) und Homogenität (rechts) des erzeugten Flecks. Zur Berechnung der Homogenität wurde die Standardabweichung durch den Mittelwert innerhalb einer definierten Fläche um das Fleckzentrum geteilt.

Abbildung 2-4 zeigt das Strahlprofil, welches nach der optimalen Justage aller Komponenten erreicht wurde. Man erhielt ein quadratisches Top-Hat-Profil mit einer Kantenlänge von ca. 1 mm. Je nach Berechnungsgrundlage wurden bis zu 97 % Homogenität auf einer Fläche von 70 % des Gesamtflecks erreicht. Diese Fläche war groß genug, um die Fokusse der Diagnostiklaser sicher darin zu positionieren. Die Justage der Probe in den Fokus des Lasers erfolgte durch die Erzeugung von Kristallisationsbildern (siehe Kapitel 2.3.3). Durch die extrem hohe Divergenz des Laserstrahls bewirkte schon eine kleine Verschiebung der Probe in Strahlrichtung eine große Strahlaufweitung und

damit eine deutlich kleinere Intensität. Die Probenposition wurde also so justiert, dass bei konstanter Bestrahlungsdauer mit möglichst geringer Leistung eine Kristallisation dünner Siliziumschichten auf Glas erreicht werden konnte.

Nach Einrichtung aller Komponenten konnte am Ort der Probe noch eine maximale Leistung von ca. 550 W bzw. eine Leistungsdichte 55 kW/cm^2 erreicht werden. Dadurch war es möglich, selbst Waferoberflächen innerhalb weniger Millisekunden zu schmelzen. Für Anwendungen auf Glas (viel geringere Wärmeleitfähigkeit) waren deutlich kleinere Leistungsdichten bis hinunter zu $1,5 \text{ kW/cm}^2$ erforderlich. Der verwendete Diodenlaser arbeitet bei solch kleinen Leistungen aber nicht stabil und reproduzierbar, da die Dioden durch den geringen Strom an der Grenze zur Emission betrieben werden. Aus diesem Grund musste die Leistung definiert abgeschwächt werden. Dabei waren Abschwächungen bis zu 95 % erforderlich. Um dies zu gewährleisten, wurde zwischen Teleskop und Fokussierlinse (siehe Abbildung 2-2) eine mit ca. $5 \text{ }\mu\text{m}$ und $10 \text{ }\mu\text{m}$ a-Si beschichtete Glasplatte in den Aufbau eingefügt. Aufgrund des großen Strahlquerschnitts von fast 80 cm^2 an dieser Stelle war die Erwärmung der Absorberplatte minimal. Außerdem wurde durch die großflächige Bestrahlung das Auftreten thermischer Linsen ausgeschlossen. Die Abschwächung wurde über mehrere 100 ms mit einem Leistungsmesser überprüft. Mit der $5 \text{ }\mu\text{m}$ - Absorberplatte wurde eine Abschwächung von $(83,75 \pm 0,15) \%$ für beliebige Leistungen erreicht. Mit der $10 \text{ }\mu\text{m}$ -Absorberplatte betrug die Abschwächung $(95,16 \pm 0,29) \%$, wobei höhere Werte bei höherer Leistung erzielt wurden, was auf eine leichte Erwärmung der Platte schließen lässt.

2.3.2. Aufbau zur zeitaufgelösten Reflexionsmessung

Um den Kristallisationsprozess in situ verfolgen zu können wurden zwei Helium-Neon-Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) ins Zentrum der bestrahlten Fläche fokussiert und anschließend deren reflektierter Anteil zeitaufgelöst gemessen (TRR). Die Fokusgröße sollte dabei möglichst klein sein, damit innerhalb des Messflecks die erzeugte Temperatur möglichst wenig variiert. Der komplette Aufbau ist fotografiert und schematisch in Abbildung 2-5 zu sehen.

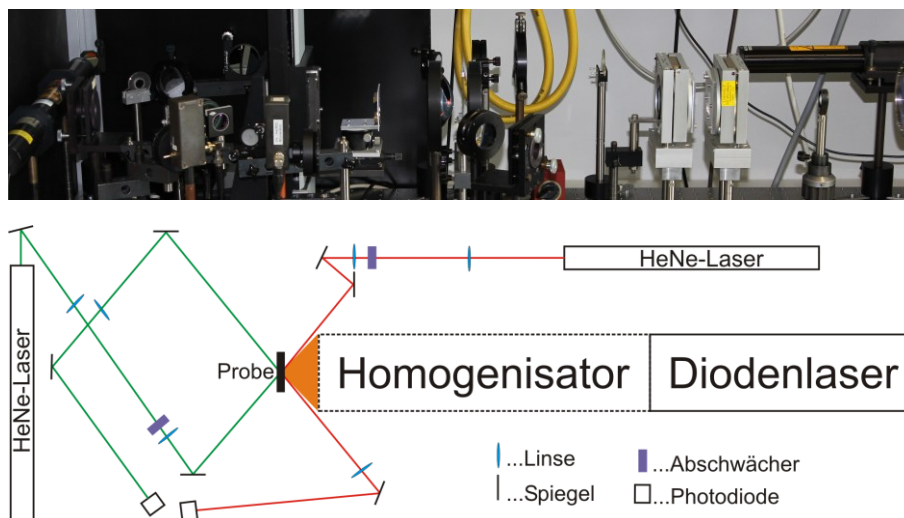


Abbildung 2-5: Fotografiert und schematischer Aufbau zur TRR-Messung. Die Optiken des Homogenisators wurden im Schema zur Vereinfachung der Abbildung vernachlässigt.

Die Reflektivität der Probe konnte von der Probenvorder- und Rückseite gemessen werden. Die Laser wurden so eingebaut, dass sie bezüglich der Tischebene ungefähr senkrecht polarisiert waren. Während der Strahl von der Vorderseite direkt auf die zu untersuchende Schicht treffen kann, ist eine Messung von der Rückseite nur für transparente Substrate wie Glas möglich. Die nachfolgenden Optiken waren für beide Strahlengänge prinzipiell identisch. Es wurden lediglich leicht differierende Linsen und Abstände verwendet, um die Strahlengänge dem begrenzten Platz anpassen zu können. Mit WinABCD wurde die Dimensionierung der Linsen und deren Positionen im Voraus berechnet. Die genauen Abstände wurden anschließend experimentell optimiert. Der aus dem Laser tretende Strahl mit ca. 1,1 mm Durchmesser wird zuerst durch eine Plankonkavlinse aufgeweitet und anschließend durch eine Plankonvexlinse unter ca. 50° auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Probenoberfläche wird anschließend durch eine zweite Plankonvexlinse in die Photodiode abgebildet. Direkt vor den Photodioden waren jeweils noch schmalbandige Interferenzfilter angebracht (Transmission bei (635 ± 10) nm), um das Umgebungslicht und die Infrarotstrahlung des Diodenlasers abzublocken. Beim Aufbau des Experimentes wurde zuerst die Abbildungslinse positioniert, indem mit dem relativ breiten Ausgangsstrahl der HeNe-Laser ein in Glas eingekratztes Kreuz beleuchtet wurde. Durch Verschiebung der Abbildungslinse konnte dieses dann auf einem Schirm am späteren Ort der Photodiode abgebildet werden. Anschließend wurden die Fokussierlinsen in den Strahlengang eingebracht und über eine Strahlprofilkamera am Ort der Probe so justiert, dass die Strahltaile auf der Probenoberfläche lag. Nach Abschluss der Justage betrugen die $1/e^2$ -Durchmesser der Fokusse am Ort der Probe 90 μm (Reflexion von vorn) und 60 μm (Reflexion von hinten). Die Fokusgrößen wurden zudem mit der sog. Knife-Edge-Methode verifiziert: Man verfährt den Diagnostiklaser in kleinen Schritten über eine scharfe Kante (in diesem Fall die Kante einer teilweise weggeätzten Silberschicht auf Glas) und erhält in Reflexion oder Transmission ein Intensitätsprofil, welches einer Fehlerfunktion entspricht. Aus diesem kann man auf die Strahlparameter eines zugrunde liegenden Gaußstrahles zurückrechnen.

Da beide verwendeten HeNe-Laser 5...15 mW Ausgangsleistung besitzen, können durch die starke Fokussierung dauerhafte Leistungsdichten von bis zu 0,5 kW/cm² auf der Probenoberfläche entstehen, welche insbesondere Messungen bei schwachen Leistungen des Diodenlasers stark beeinträchtigen. Aus diesem Grund wurden beide Strahlen mit Graufiltern kurz vor der ersten Plankonvexlinse auf 0,1 % (vorne) bzw. 0,5 % (hinten) abgeschwächt, da hier der Strahldurchmesser am größten und damit Erwärmungseffekte am kleinsten sind. Zu erwähnen ist außerdem, dass bei der Reflexionsmessung von der Probenrückseite Mehrfachreflexe durch das mehrere Millimeter dicke Glassubstrat entstehen. Durch den relativ flachen Auftreffwinkel des HeNe-Lasers sind diese Reflexe aber gut räumlich voneinander getrennt und konnten durch eine Blende kurz vor der Photodiode voneinander separiert werden, sodass nur der Hauptreflex zum Signal beitrug.

Die Justage der Diagnostiklaser ins Zentrum des durch den Diodenlaser bestrahlten Bereiches erfolgte mit Hilfe dünner Siliziumschichten auf Glas. Diese kristallisieren bei

Bestrahlung und ändern dabei ihre optischen Eigenschaften signifikant. Für 633 nm Wellenlänge erhöht sich dabei die Transmission stark. Es wurden also möglichst kleine kristalline Bereiche durch kurze Bestrahlung bei einer geringen Leistungsdichte erzeugt. Anschließend wurden die Diagnostiklaser über Verstellung der Spiegel so justiert, dass in Strahlrichtung hinter der Probe der transmittierte Strahl möglichst stark zu sehen war. Die Laser konnten somit auf ca. 20 μm genau in des Bestrahlungszentrum justiert werden.

Durch Kalibrierung mit einem Leistungsmesser war es mit diesem Aufbau prinzipiell möglich die Absolutwerte der Reflektivität zu vermessen. Für die meisten Aussagen im Rahmen dieser Arbeit war dies aber nicht nötig, da lediglich der relative Signalverlauf ausgewertet wurde. Außerdem wäre ein absoluter Abgleich mit theoretischen Berechnungen in vielen Fällen nur schwer möglich, da die optischen Parameter amorphes Siliziums bei solch hohen Temperaturen nur schlecht bekannt sind (siehe auch Kapitel 3.4.2).

2.3.3. Umwandlungsstadien

Abbildung 2-6 zeigt ein typisches in situ Reflexionssignal von beiden Probenseiten während der Diodenlaserbestrahlung mit zugehörigen Mikroskopbildern. Der dargestellte Puls beginnt bei ca. 3 ms und endet bei 95 ms. Um die Durchlichtbilder aufzunehmen, wurden an anderen Stellen der Probe Pulse gemacht und an den mit Pfeilen markierten Stellen im TRR-Signal abgebrochen. Im Wesentlichen sind 3 aufeinanderfolgende Stadien der Umwandlung zu erkennen [71].

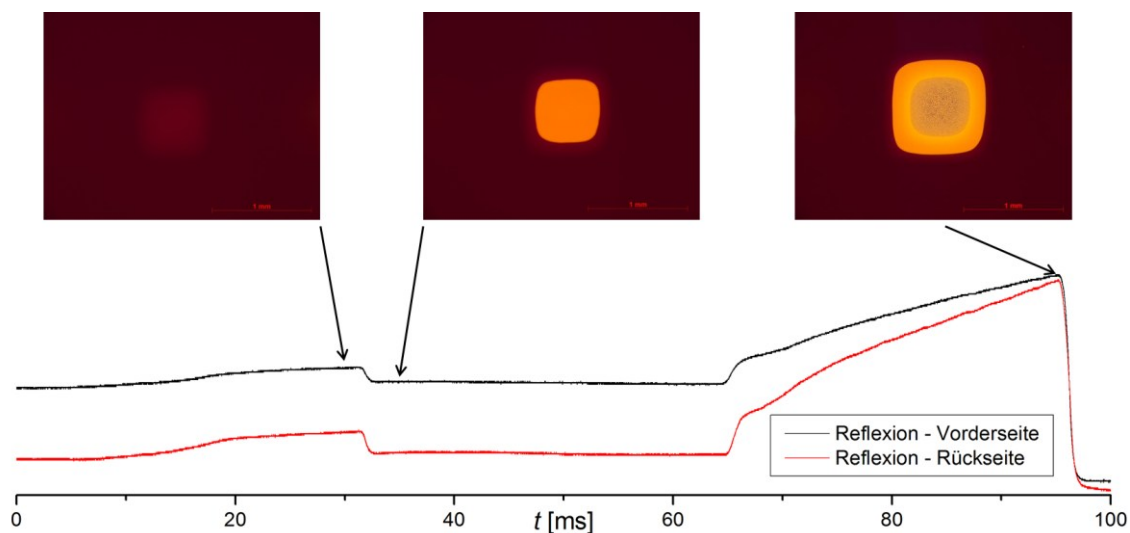


Abbildung 2-6: Reflexionssignal und Durchlicht-Mikroskopbilder einer $a\text{-Si}$ -Schicht (575 nm) auf Borofloat 33-Glas. Bestrahlt wurde durch den Rofin-Diodenlaser mit 3 kW/cm^2 . Zur Anfertigung der Mikroskopbilder wurde der Puls an den mit Pfeil markierten Stellen abgebrochen.

Im ersten Mikroskopbild ist eine diffuse Aufhellung des bestrahlten Bereiches zu sehen. Das Reflexionssignal zeigte bis dahin lediglich einen leichten Anstieg, der auf eine leichte Erhöhung des Brechungsindex hinweist. Sowohl der Temperaturanstieg als auch eine strukturelle Veränderung des Materials kommen als Ursache dafür in Frage. Dieses Stadium der Umwandlung war nicht oder weniger stark zu erkennen, wenn man Material bestrahlte, welches bei hohen Temperaturen deponiert war. Amorphes Silizium wird idealisiert als

tetraedrisch koordiniertes zufälliges Netzwerk von Atomen betrachtet [72]. Die Eigenschaften dieses Netzwerkes hängen neben den Herstellungsbedingungen auch von der thermischen Historie ab und können beim Erwärmen durch strukturelle Relaxationsprozesse geändert werden [73]. Dabei wird die freie Energie des Systems verringert und das Material erhöht seine Nahordnung. Außerdem können Defekte annihiliert und damit einhergehend Atombindungen neu angeordnet werden [74,75]. Bei der Untersuchung solcher Prozesse in a-Si, welches durch Ionenimplantation hergestellt wurde, konnte gezeigt werden, dass sich durch Relaxation die Bandlücke des Materials vergrößert bzw. der Absorptionskoeffizient verringert, was die höhere Transmission im oben gezeigten Mikroskopbild erklären kann [76,77]. Es liegt also nahe, dass es sich beim in Abbildung 2-6 gezeigten Phänomen um einen Relaxationsprozess handelt, bei dem sich die mittleren Parameter des Bindungsnetzwerkes (z. B. der mittlere Bindungswinkel der Atome) im amorphen Material verändern. Da die Deposition durch Elektronenstrahlverdampfen ein Nicht-Gleichgewichtsprozess ist, treten nachträgliche, strukturelle Relaxationen umso weniger auf desto höher die Teilchenenergie (Temperatur) bei der Beschichtung war.

Im mittleren Mikroskopbild von Abbildung 2-6 hebt sich deutlich ein scharf begrenzter orange-gelber Bereich hervor, an dessen Rändern sich das diffuse hellbraun aus dem ersten Umwandlungsstadium zeigt. Im TRR-Signal ist dieses Bild mit einem charakteristischen Einbrechen der Reflektivität (bei ca. 30 ms) verknüpft. Die Farbgebung und hohe Transmission des Siliziums lassen auf kristallines Material schließen, was auch durch Raman-Spektroskopie nachgewiesen wurde [71]. Außerdem kann über den geringeren Brechungsindex von c-Si gegenüber a-Si der Reflexionsabfall erklärt werden. Da im optischen Mikroskop keine sichtbaren Korngrenzen zu erkennen sind, müssen Kristallite im Sub-Mikrometerbereich vorliegen. Generell kann beim Erwärmen von a-Si kristallines Material durch drei verschiedene Vorgänge entstehen. Aus einer Festphasenkristallisation, welche in Kapitel 4 ausführlich beschrieben wird, durch Schmelzen und Erstarren von kristallinem Ausgangsmaterial (Schmelztemperatur $T_{cl} = 1685$ K) oder durch Schmelzen und Erstarren von amorphem Silizium, dessen Schmelzpunkt, je nach Material und Messmethode, zu Werten zwischen 1200 K und 1500 K bestimmt wurde [78–80]. Letztgenannte Schmelzen sind aufgrund der Schmelzpunkt-Differenz zu c-Si extrem stark unterkühlt, weshalb das Material sofort wieder kristallisiert. Eine normale T_{cl} -Schmelze kann für die gezeigte Kristallisation bei 30 ms ausgeschlossen werden, da diese später auftritt (s. u.) und bis zu diesem Zeitpunkt auch noch kein kristallines Material vorliegt. Hinweise auf eine amorphe Schmelze wurden im Reflexionssignal auch nicht gefunden, obwohl die verwendeten Photodioden Zeitaufösungen bis zu einer Nanosekunde zulassen und solche Schmelzen von anderen Gruppen je nach Bestrahlungslänge über mehrere zehn Nanosekunden lang beobachtet werden konnten [81–83]. Dies deckt sich mit den Aussagen von Kokorowski et al., die bei cw-Laserbestrahlung im Mikrosekunden-Bereich auch keine separate a-Si-Schmelze mehr messen konnten [84]. Das amorphe Material kann nur direkt in die Schmelze überführt werden, wenn die Heizraten so hoch sind, dass der Schmelzpunkt

noch vor einer etwaigen Festphasenumwandlung erreicht wird. Die hier beobachtete Umwandlung ist also auf SPC zurückzuführen.

Das letzte Charakteristikum im TRR-Signal ist durch einen steilen Anstieg der Reflektivität (bei ca. 65 ms) gekennzeichnet. Im rechten Mikroskopbild in Abbildung 2-6 sieht man eine raue Oberflächenstruktur in der Mitte des kristallinen Bereiches. Mit dem Profilometer misst man hier Erhebungen von bis zu 2 μm . Unter dieser rauen Oberfläche befinden sich Kristallite mit Größen von wenigen Mikrometern, was mit EBSD nachgewiesen wurde. Hier wurde das kristalline Silizium geschmolzen, was auch die erhöhte Reflektivität erklärt, da sich flüssiges Silizium durch den hohen Brechungsindex optisch fast wie ein Metall verhält [85]. Der Anstieg der Reflektivität erfolgt zuerst sehr steil und flacht danach etwas ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass anfangs die Schmelze im vom Messlaser erfassten Volumen sowohl in die Tiefe als auch lateral wächst. Durch die im Vergleich zum Strahldurchmesser des Messlasers geringe Schichtdicke bzw. durch die geringe Eindringtiefe des Lasers wirkt sich aber schon nach kurzer Zeit nur noch die laterale Ausbreitung der Schmelze auf das Reflexionssignal aus. Nach Abschalten des Lasers bei ca. 97 ms fällt das Reflexionssignal durch die plötzliche Abkühlung der Probe steil ab.

3. Simulation des Temperaturverlaufes während der Diodenlaserbestrahlung

Im Zuge der Arbeit war es notwendig die Temperaturverläufe- und Verteilungen während der Diodenlaserbestrahlung genau zu kennen. Aufgrund der Zeitskalen von Millisekunden und der sehr großen zu erfassenden Temperaturbereiche (Raumtemperatur bis über 1400 °C) ist eine direkte Temperaturmessung nur sehr schwer möglich. In manchen Situationen können indirekt Rückschlüsse auf die Temperatur gezogen werden (bekannte Phasenübergangspunkte, Reflektivität etc.). Auch moderne Pyrometer sind in der Lage Temperaturen im unteren Millisekundenbereich zu erfassen¹. Da jedoch bei Laserprozessen die Proben meist sehr lokal erwärmt werden, ist mitunter auch die örtliche Verteilung der Temperatur, sowohl lateral als auch in die Tiefe, interessant, wodurch die Anforderungen an ein Messinstrument immer komplexer werden. Der beste Zugang zur Bestimmung solcher Temperaturentwicklungen führt deshalb über die numerische Simulation. Ein Hauptziel dieser Arbeit war es, ein adäquates Modell für die möglichst realitätsnahe Beschreibung der Laserbehandlung zu entwickeln. Es wurde die Softwareumgebung Comsol Multiphysics zur Modellierung verwendet. Mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode konnten die relevanten partiellen Differentialgleichungen gelöst und aussagekräftige Vorhersagen über die erzeugten Temperaturen und Phasenübergänge gewonnen werden.

Als Wärmetransportmechanismus wurde in allen Simulationen nur Wärmeleitung berücksichtigt. Die Bestrahlungen fanden an Luft oder im Vakuum statt und dauerten maximal einige Sekunden. Natürliche und erzwungene Konvektion sollte deshalb vernachlässigbar sein. Wärmeverluste durch Abstrahlung wurden testweise bei der Simulation berücksichtigt. Hierzu wurde an der bestrahlten Probenseite eine Neumann-Randbedingung gemäß

$$\vec{n} \cdot (-\kappa \nabla T) = \varepsilon \sigma (T_{\text{amb}}^4 - T^4) \quad (3-1)$$

eingefügt, wobei \vec{n} den Normalenvektor, κ die Wärmeleitfähigkeit, ε den Emissionsgrad des Oberflächenmaterials, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante und T bzw. T_{amb} die Proben- bzw. Umgebungstemperatur bezeichnet. Für Silizium variiert der Emissionsgrad in Abhängigkeit der Wellenlänge und Temperatur zwischen 0,1 und 0,7 [86]. Doch selbst bei der Annahme sehr hoher Werte für ε liegt der simulierte Einfluss einer Wärmeabstrahlung im 0,1-Prozent-Bereich, weshalb in allen weiteren Rechnungen dieser Effekt vernachlässigt wurde.

Für die Einkopplung der Laserstrahlung in das System wurde angenommen, dass sich die absorbierte Energie sofort in Wärme umwandelt. Da die charakteristischen Zeiten für die Generation und Rekombination der durch die Laserstrahlung erzeugten Ladungsträger im Pikosekunden-Bereich liegen, folgt, dass der Energietransfer des elektromagnetischen Feldes auf die Probe um Größenordnungen schneller von statten geht als die hier untersuchten Bestrahlungszeiten im Millisekunden-Bereich [27].

¹ siehe z.B. http://www.sensortherm.de/userfiles/file/download/PS_Metis_II_de.pdf

Um die orts- und zeitabhängigen Temperaturverläufe $T(x, y, z, t)$ vorherzusagen, musste die allgemeine Wärmeleitungsgleichung

$$\rho(T)c_p(T)\left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v}\nabla T\right) - \nabla(\kappa(T)\nabla T) = Q(T, x, y, z, t) \quad (3-2)$$

gelöst werden [87]. ρ bezeichnet dabei die Dichte des Materials, c_p die spezifische Wärmekapazität, Q eine externe Wärmequelle und \vec{v} die Geschwindigkeit, mit der sich das Material relativ zum Beobachter bewegt. Im Allgemeinen hängen alle auftretenden Materialparameter von der Temperatur und damit auch vom Ort und der Zeit ab. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der meisten verwendeten optischen Parameter hängt auch die Wärmequelle selbstkonsistent von der Temperatur ab. Außerdem kann sie explizite Orts- und Zeitabhängigkeiten aufweisen, beispielsweise durch ein vorgegebenes Laserprofil mit einem bestimmten zeitlichen Leistungsverlauf.

Es wurde mit einem quadratischen Top-Hat-Profil des Diodenlasers mit 1 mm Kantenlänge gerechnet. Das Strahlprofil entsprach dabei unverändert der am Ort des Fokus durch eine Strahlprofilkamera aufgenommenen Intensitätsverteilung (Abbildung 2-4). Es erfolgte lediglich eine Normierung, sodass das Flächenintegral der kalibrierten Leistung des Lasers entsprach. Da in den simulierten Zeitbereichen thermische Diffusionslängen von einigen 100 μm typisch sind, musste explizit laterale Wärmeleitung berücksichtigt und mit einem dreidimensionalen Modell gearbeitet werden. Auch die Form des Laserfokus auf der Probe ließ keine Reduzierung der Dimensionalität zu (nicht rotationssymmetrisch). Als geometrische Grundlage der Simulation wurde eine einfache Blockform gewählt, welche maximal die Ausmaße der bestrahlten Proben haben sollte. In vielen Fällen konnte die Geometrie aber soweit verkleinert werden, dass deren Ränder über den gesamten berechneten Zeitraum auf der Ausgangstemperatur (hier Raumtemperatur) blieben, was den Rechenaufwand erheblich reduzierte und die Wahl der Randbedingungen vereinfachte. Eine separate Geometrie für die aufgetragenen Schichten war nicht nötig, wie im nächsten Abschnitt dargelegt wird. Da sich die Probe während der Bestrahlung relativ zum Laser nicht bewegte, konnte v in Gleichung (3-2) Null gesetzt werden².

3.1. Glas als Substratmaterial

Da Glas eine vergleichsweise geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt, konnte an allen Seiten der simulierten Geometrie, ausgenommen der Oberseite, die Neumann-Randbedingung für thermische Isolation

$$\vec{n} \cdot (\kappa \nabla T) = 0, \quad (3-3)$$

angenommen werden, wodurch keine Wärme durch diese Grenzflächen fließen konnte bzw. ein Temperaturgradient von 0 vorausgesetzt war.

Um die Temperaturen im aufgetragenen Schichtsystem zu berechnen, wurde die laterale Wärmeleitungsgleichung

² Es wurden auch Simulationen der Bestrahlung zur Herstellung polykristalliner Keimschichten für Kapitel 5.3.3 vorgenommen, bei denen dieser Term benötigt wurde (siehe Anhang A3)

$$\begin{aligned}
& d\rho_f(T)c_{p,f}(T)\left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v}_t \cdot \nabla_t T\right) - d\nabla_t \cdot (\kappa_f(T)\nabla_t T) \\
& = -\vec{n} \cdot (\kappa(T)\nabla T) + I(T, x, y, z, t)
\end{aligned} \tag{3-4}$$

gelöst und die so erhaltenen Temperaturen an der Oberseite der Substrat-Geometrie gefordert. d bezeichnet die Dicke des Schichtsystems und I die absorbierte Laserintensität. Der Index f gibt an, dass es sich um Materialparameter des Schichtsystems handelt, während der Index t angibt, dass nur die Komponenten des Operators in lateraler Richtung verwendet werden. Der Term rechts des Gleichheitszeichens gibt den Wärmeeintrag durch den Laser und das angrenzende Substrat wieder. Die Anwendung dieser lateralen Wärmeleitungsgleichung um die dünnen Schichten zu simulieren ist gerechtfertigt, da diese schon nach weniger als einer Millisekunde isotherm hinsichtlich der z -Koordinate sind. Legt man beispielsweise Materialdaten für amorphes Silizium [78,88,89] zugrunde, welches mit $\kappa = 2,6 \text{ W/(m K)}$ eine verhältnismäßig geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt, erhält man selbst für Zeitdauern von $0,1 \text{ ms}$ thermische Diffusionslängen [90]³ von über $20 \text{ }\mu\text{m}$. Alle in der Arbeit betrachteten Schichtsysteme waren nicht dicker als $6 \text{ }\mu\text{m}$. Falls das Schichtsystem aus verschiedenen Materialien bestand, wurden die thermischen Parameter aus der mit den Schichtdicken gewichteten Mittelung der Einzelparameter berechnet. Eine genauere Modellierung ist aufgrund der Isothermie nicht nötig. Durch das Einfügen der Laserintensität in Gleichung (3-4) kann der Quellterm in (3-2) weggelassen werden, da die Laserstrahlung im Glassubstrat nicht absorbiert wird. Auch die Berechnung einer tiefenabhängigen Absorption innerhalb der Dünnschicht ist aufgrund der o. g. Isothermie in den betrachteten Zeitbereichen nicht nötig.

Die absorbierte Intensität berechnet sich durch

$$I = (1 - \mathcal{R}(T) - \mathcal{T}(T))f(t)g(x, y, z) . \tag{3-5}$$

Hierbei bezeichnen \mathcal{R} und \mathcal{T} die Reflexion und Transmission des Gesamtsystems, während $f(t)$ die Zeit- und $g(x, y, z)$ die Ortscharakteristik des Lasers auf der Probe wiedergeben, welche vorher experimentell bestimmt wurde. Speziell bei der Bestrahlung dünner Silizium-Schichten mit dem Diodenlaser mussten aufgrund der geringen Absorption Interferenzeffekte berücksichtigt werden. Die interferenzbedingte Reflexion \mathcal{R} und Transmission \mathcal{T} wurde durch die Verwendung eines matrixbasierten Formalismus, wie er in [91] beschrieben und im Anhang A1 dargelegt ist, berechnet. Auf diese Weise konnten beliebige Mehrschichtsysteme auf einem Substrat modelliert werden. Da die Kohärenzlänge des verwendeten Diodenlasers mehrere hundert Mikrometer beträgt, wurde dabei für die dünnen Schichten von einer kohärenten Überlagerung der Felder ausgegangen, während im Substrat lediglich eine inkohärente Überlagerung angenommen wurde.

³Aus der analytischen Lösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung mit konstanten Koeffizienten folgt, dass die Temperatur nach der Länge $2\sqrt{\kappa t / (\rho c_p)}$ auf $1/e$ ihres Maximalwertes abgefallen ist.

3.2. Silizium-Wafer als Substratmaterial

Kristallines Silizium hat, je nach Temperatur, eine 10...100-fach höhere Wärmeleitfähigkeit als Glas. Das hat zur Folge, dass speziell bei längeren Bestrahlungen von mehreren hundert Millisekunden sich auch die Ränder der Proben aufheizen. Zudem muss dadurch auch berücksichtigt werden, an welcher Stelle der Laser auf die Probe trifft, da die thermischen Verhältnisse je nach Abstand zu den Probenrändern variieren. Es stellte sich im Experiment heraus, dass sich bestrahlte Orte, welche sich nahe der Auflagepunkte des Probenhalters befanden, bei gleichen Bestrahlungsparametern langsamer aufheizten als Punkte welche weiter in der Probenmitte lagen. Es musste also die Wärmeabfuhr durch die Probenhalterung mit simuliert werden. Simulationen in denen der Probenhalter als eigenes geometrisches Objekt mit idealem Kontakt zur Probe modelliert wurde, lieferten viel zu geringe Temperaturen nahe der Kontaktflächen, da in der Realität vermutlich ein deutlich schlechterer Wärmeübergang zwischen Probe und Halter zustande kommt. Im finalen Modell wurde deshalb an allen Orten, an denen die Probe Kontakt zum Halter hatte die Randbedingung

$$-\vec{n} \cdot (-\kappa \nabla T) = q \cdot (T_{\text{amb}} - T) \quad (3-6)$$

gewählt, welche einen temperaturabhängigen Wärmefluss aus der Grenzfläche darstellt. T_{amb} bezeichnet hier die Umgebungs- bzw. Haltertemperatur und q ist der Wärmeübergangskoeffizient, welcher üblicherweise zur Beschreibung konvektiver Wärmeverluste verwendet wird. Da der Wärmeübergangskoeffizient sowohl von den angrenzenden Materialien als auch von der effektiven Kontaktfläche und dem Anpressdruck beeinflusst wird, ist er stark situationsabhängig. In der Arbeit wurde q bestimmt, indem die experimentell gemessenen Schmelzzeitpunkte mit den theoretisch Errechneten verglichen wurden (siehe auch Kapitel 3.4). Durch den so erhaltenen mittleren Wert von $q = 750 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ konnte eine hinreichend gute Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Werte an allen Bestrahlungspositionen erreicht werden.

An den Stellen der beschichteten Probenoberseite, welche keinen Kontakt zum Halter hatte, wurde die Randbedingung (3-4) verwendet. Auch hier rechtfertigt die Isothermie der Dünnschichten in z-Richtung die Verwendung dieser Gleichung an Stelle einer ausgedehnten Geometrie. Auch die absorbierte Laserleistung wurde mit Hilfe dieser Gleichung berücksichtigt und der entsprechende volumetrische Term in (3-2) vernachlässigt. Obwohl der Laser auch im Silizium-Wafer absorbiert wird, ist dies eine sinnvolle Näherung, da die thermische Diffusionslänge in kristallinem Silizium schon nach 0,1 ms bis zu 60 mal größer sind als die Absorptionslängen für die Laserwellenlänge von 808 nm (mit Daten aus [89,92]) und somit der Temperaturverlauf durch die Wärmeleitung dominiert wird. Für die Berechnung des absorbierten Anteils wurde davon ausgegangen, dass alles nicht-reflektierte Licht auch absorbiert wird ($\mathcal{T} = 0$). Die Reflexion wurde wieder mit den genannten Interferenzformeln berechnet. An allen anderen Orten ohne Halterkontakt der Probe wurde die Randbedingung (3-3) verwendet.

3.3. Phasenübergänge

Um den Temperaturverlauf der Proben korrekt wiederzugeben, war es durch die sehr hohen auftretenden Temperaturen notwendig auch Phasenübergänge zu beachten. Im Silizium wurde dabei das Schmelzen und Erstarren sowie die Festphasenkristallisation berücksichtigt. Bei allen anderen beteiligten Materialien (SiO_2 , Mo, Glas), konnte davon ausgegangen werden, dass diese ihre Ausgangsphase im Wesentlichen beibehalten. Bei SiO_2 und Mo liegt der Schmelzpunkt deutlich höher als bei kristallinem Si, weshalb kein Phasenübergang im Experiment zu erwarten ist. Das in der Arbeit häufig verwendete Borosilikatglas der Schott AG (Borofloat 33) zeigt lediglich einen Glasübergang wie er bei solchen Gläsern üblich ist, und hat keinen Schmelzpunkt im herkömmlichen Sinne [93]. Solche kontinuierlichen, strukturellen Änderungen während der Erwärmung wurden durch temperaturabhängige thermische und optische Parameter der Materialien berücksichtigt. Für Borofloat 33 wurden, neben den frei zugänglichen Werten [94], entsprechende Daten für ρ , c_p und κ von der Schott AG zur Verfügung gestellt⁴. Auch für SiO_2 bzw. Quarzglas und Molybdän wurde die Temperaturabhängigkeit ihrer physikalischen Parameter beachtet [95,96].

Zur Simulation der Phasenübergänge im Silizium wurde ein rein energetischer Ansatz gewählt. Das konkrete Lösen kinetischer Gleichungen hätte die Modellierung ausgedehnter Schichten erfordert und das System stark verkompliziert (Einfluss der latenten Wärme auf die Temperatur an der Phasengrenze, Einbeziehung von Keimbildung und Wachstum etc.). Dieser Aufwand hätte den zusätzlichen Informationsgewinn nicht gerechtfertigt. Da die Phasenübergänge im Silizium temperaturinduzierte Prozesse sind, mussten entsprechende Transformationstemperaturen bzw. –temperaturbereiche festgelegt werden. Die Änderungen der optischen und thermischen Materialparameter beim Phasenübergang wurden durch das Verwenden einer geglätteten Stufenfunktion realisiert, deren zweite Ableitung stetig ist und die über den Temperaturbereich ΔT um die Transformationstemperatur erstreckt wurde. Beim Schmelzen und Erstarren von Silizium sind die Phasenfrontgeschwindigkeiten sehr hoch [97], weshalb in den hier betrachteten Zeitbereichen von einer instantanen Umwandlung des Materials am Schmelzpunkt ausgegangen werden kann und eine rein energetische Betrachtung gerechtfertigt ist. Für die Simulation der Phasenumwandlung sollte deshalb ein möglichst enger Temperaturbereich um den Schmelzpunkt $T_{cl} = 1685 \text{ K}$ gewählt werden, dessen Größe nur durch die numerische Stabilität der Simulation begrenzt ist. Meist wurde $(1685 \pm 2) \text{ K}$ für das Schmelzen und Erstarren angenommen. Die Verhältnisse bei der Festphasenkristallisation sind komplizierter, da die Umwandlung je nach Temperatur mehrere Millisekunden oder Sekunden in Anspruch nehmen kann (siehe auch Kapitel 4). Da amorphes Silizium zudem grundsätzlich metastabil ist, findet die Umwandlung auch kontinuierlich und nicht scharf auf eine Temperatur begrenzt statt. Nichtsdestotrotz wurde auch hier ein konkreter

⁴ Die konkreten Werte können aus Vertraulichkeitsgründen nicht veröffentlicht werden.

Temperaturbereich für die Umwandlung von (1320 ± 20) K verwendet, welcher experimentell gerechtfertigt ist (siehe Kapitel 3.4.2).

Das Freiwerden latenter Wärme konnte bei der Festphasenumwandlung vernachlässigt werden. Legt man die Daten aus [98] zugrunde, erhält man selbst bei sehr hohen Temperaturen Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Phasenfront zwischen kristallin und amorph von maximal $v_{ac} = 20 \mu\text{m/s}$. Unter Beachtung des Enthalpieunterschiedes der beiden Phasen von $\Delta g_{ac} \approx 0,1 \text{ eV}$ [98] erhält man an der Phasengrenze gemäß der Stefan-Bedingung [87] freigesetzte Leistungsdichten von $v_{ac} \cdot \Delta g_{ac} \cdot n < 10^4 \text{ W/m}^2$, wobei n die Teilchendichte von Silizium bezeichnet. Diese Leistungsdichten sind um drei Größenordnungen kleiner als die absorbierten Laserintensitäten, welche während der Experimente nötig waren, um die Proben zu erwärmen. Anders verhält es sich bei Schmelz- und Erstarrungsprozessen, da hier die Umwandlungsgeschwindigkeiten bis zu sechs Größenordnungen größer als beim Festphasenprozess sind [99]. Um die so auftretenden latenten Wärmen zu berücksichtigen, wurde die spezifische Wärmekapazität des Siliziums um einen Betrag Δc_p erhöht, welcher der Energiebilanz

$$\Delta g_{cl} \cdot n / \rho = \int_0^\infty \Delta c_p(T) dT \quad (3-7)$$

genügt [100]. Δg_{cl} ist dabei der Enthalpieunterschied zwischen flüssigem und kristallinem Silizium. Für Δc_p konnte ein Gaußprofil gemäß

$$\Delta c_p(T) = C \exp\left(-\frac{(T - T_{cl})^2}{\Delta T^2}\right) \quad (3-8)$$

gewählt werden, welches die Breite ΔT des Transformations-Temperaturbereiches hat. Die Normierungskonstante bestimmt sich aus Gleichung (3-7) und (3-8) zu $C = \Delta g_{cl} n / (\rho \sqrt{\pi} \Delta T)$. Diese starke Erhöhung der spezifischen Wärmekapazität in der Nähe der Schmelztemperatur führt in der Simulation zu einer deutlichen Verlangsamung im Temperaturanstieg während des Schmelzvorgangs.

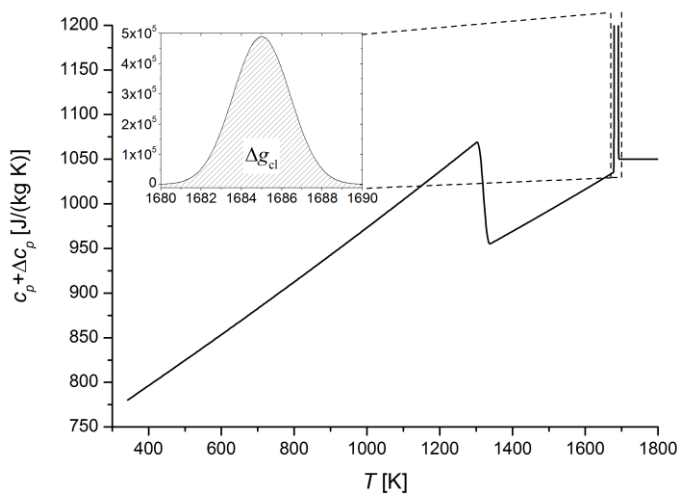


Abbildung 3-1:
Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität von Silizium mit dem Zusatzterm für die latente Wärme (schraffierte Fläche). Man beachte die stark unterschiedlichen Skalen der Ordinaten.

Abbildung 3-1 zeigt die erhaltene Kurve für die effektive spezifische Wärmekapazität. Der Sprung bei 1320 K kommt durch die Festphasenumwandlung des Materials zustande. Es ist

zu sehen, dass der Zusatzbeitrag durch Δc_p um bis zu 3 Größenordnungen größer ist als die normalen Werte von c_p . Beim Aufheizen (Schmelzen) muss dadurch sehr viel Energie in das System eingebracht werden, um eine Temperaturerhöhung hervorzurufen. Beim Abkühlen dagegen (Erstarrung) muss erst sehr viel Wärme aus der Schicht heraus fließen, um die Temperatur zu verringern.

Mithilfe dieses Ansatzes lässt sich auch ein Wert für die Schmelztiefe an einem Ort bestimmen. Für eine feste (x, y) -Koordinate ist eine Siliziumschicht der Dicke d_m geschmolzen (Gesamtdicke des zu schmelzenden Materials d), wenn

$$\int_0^d \int_0^{T(x,y,z)} \Delta c_p(T) dT dz = \Delta g_{cl} \cdot n / \rho \cdot d_m \quad (3-9)$$

erfüllt ist. Durch Einsetzen von (3-8) und Ausführung des Temperatur- und z-Integrals erhält man

$$\begin{aligned} d_m &= \frac{d}{2} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{T_{cl}}{\Delta T} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{T(x, y) - T_{cl}}{\Delta T} \right) \right) \\ &\approx \frac{d}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{T(x, y) - T_{cl}}{\Delta T} \right) \right). \end{aligned} \quad (3-10)$$

Dabei wurde verwendet, dass die Schichten in z-Richtung als isotherm angenommen werden können.

3.4. Evaluation der Simulation

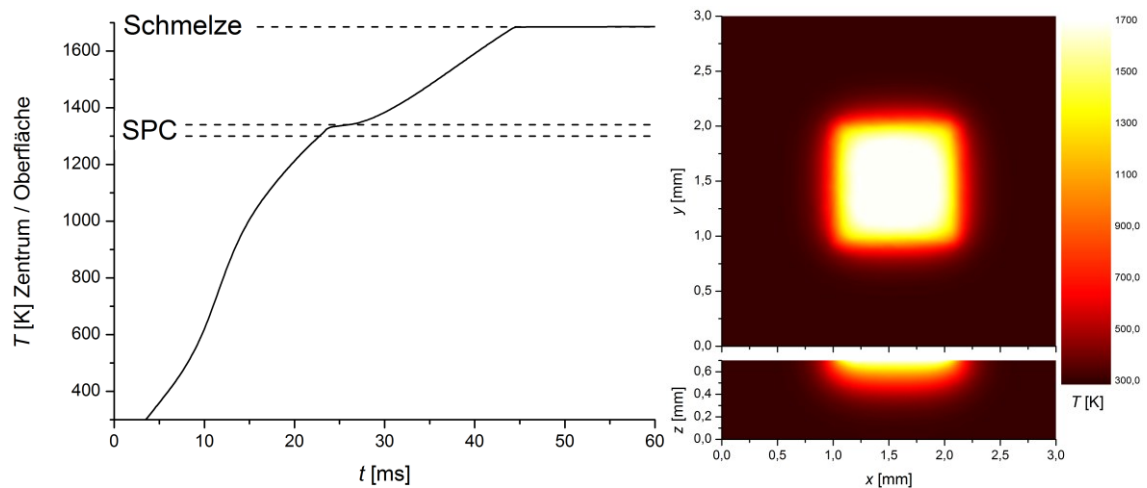


Abbildung 3-2: Temperaturverläufe beim Bestrahlen eines Schichtsystems auf Glas (2.5 kW/cm^2 , 475 nm a-Si / Borofloat 33). Links: zeitlicher Temperaturverlauf im Zentrum der Probenoberfläche. Rechts: örtliche Temperaturverteilung nach 60 ms an der Probenoberfläche (oben) und im Schnitt durch die Probenmitte (unten).

Abbildung 3-2 zeigt beispielhaft einen so berechneten Temperaturverlauf im Zentrum der Probenoberfläche und die zugehörige örtliche Verteilung. Es wurde eine Bestrahlung bei 25 W einer 475 nm dicken a-Si Schicht auf Glas simuliert. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, steigt die Temperatur stetig an, bis bei ca. 45 ms das Silizium zu schmelzen beginnt. Die dafür nötige latente Wärme führt zu einer Stagnation des Temperaturverlaufs.

Der Knick zwischen 20 ms und 25 ms ist auf die Festphasenumwandlung des amorphen Materials zurückzuführen, welche in diesem Temperaturbereich angesetzt wurde. Aufgrund der verringerten Absorption im nun kristallinen Silizium wird der Temperaturanstieg verlangsamt. Die örtliche Temperaturverteilung in Abbildung 3-2 rechts zeigt, dass eine deutliche Erwärmung der Probe über ca. $1,25\text{ mm} \times 1,25\text{ mm}$ stattfindet. Innerhalb der bis dato berechneten 60 ms Bestrahlungsdauer werden also mehrere hundert Mikrometer durch laterale Wärmeleitung erwärmt. Ähnliche Verhältnisse finden sich im darunter gezeigten Querschnitt. Ca. $200\text{ }\mu\text{m}$ des Substratglases werden durch Wärmeleitung auf 1000 K und mehr erwärmt. Außerdem ist zu erkennen, dass es ausreichte, eine Geometriegröße von lediglich $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 0,7\text{ mm}$ zu simulieren, da alle Ränder während des Bestrahlungszeitraumes noch nahezu auf Raumtemperatur bleiben.

Um zu prüfen, ob die berechneten Temperaturen die Realität ausreichend gut wiedergeben, wurden die Phasenumwandlungspunkte von Silizium verwendet, wie sie aus dem TRR-Signal oder der optisch sichtbaren Materialstruktur (Abbildung 2-6) eindeutig bestimmt werden können. Im Folgenden wird auf die thermischen Eigenschaften des Substrates und die optischen Eigenschaften des Siliziums eingegangen, da diese den größten Einfluss auf die berechneten Temperaturverläufe haben.

3.4.1. Thermische Parameter des Substrates

Während der Diodenlaserbestrahlung wärmt sich neben den Dünnschichten auch das Substrat bis in Tiefen von mehreren $100\text{ }\mu\text{m}$ auf. Da somit der Volumenanteil der Dünnschichten an der gesamten erwärmten Masse im Promille-Bereich und darunter liegt, dominieren für die Temperaturentwicklung die thermischen Parameter des Substrates. Bei der Verwendung von Wafern als Substratmaterial sind die Wärmeleitverhältnisse relativ klar, da sich die Parameter von c-Si mit verschiedenen Methoden bis zur Schmelztemperatur gut bestimmen lassen und weitgehend bekannt sind [89,101,102]. Bei Glas, welches in dieser Arbeit hauptsächlich als Substrat verwendet wurde, gestaltet sich die Situation insbesondere für die Wärmeleitfähigkeit schwieriger.

Die Wärmeleitfähigkeit eines Materials setzt sich aus einem phononischem und einem radiativem Anteil zusammen, wobei der phononische Anteil unterhalb von $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ der dominierende ist [103]. Dieser ist durch Gitterschwingungen bedingt, die sich wellenförmig durch das Material ausbreiten. Der radiative Anteil kommt durch die Emission und anschließende Absorption von Wärmestrahlung des Materials zustande. Da Glas für Wärmestrahlung nur teilweise transparent ist, hängt der radiative Anteil der Wärmeleitung von der Probengeometrie ab. Große Proben absorbieren mehr der emittierten Strahlung, was eine effektiv höhere Wärmeleitfähigkeit zur Folge hat.

Abbildung 3-3 links zeigt beispielhaft wieviel der intern emittierten Strahlung bei einer 3 mm dicken Glasprobe bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ austritt (gemessen durch den in [103] beschriebenen Aufbau). Anhand der gestrichelten Planck-Kurve ist zu erkennen, dass ein beträchtlicher Teil der emittierten Strahlung nicht in der Probe verbleibt und somit zur Wärmeleitung

beiträgt. Üblicherweise wird die Wärmeleitfähigkeit gemessen, indem die gegenüberliegenden Seiten einer Probe auf unterschiedlichen Temperaturen T und $T + \Delta T$ gehalten werden. Alle anderen Seiten sind thermisch isoliert. Aus dem resultierenden Wärmestrom wird dann die Wärmeleitfähigkeit ermittelt. Bei semitransparenten Materialien wie Glas wird bei dieser Messmethode die reale Wärmeleitfähigkeit nicht korrekt erfasst, da transmittierte Photonen das Messvolumen nicht verlassen können. Somit wird ein scheinbarer, größerer Wert gemessen. Aus der Abhängigkeit dieser Messungen von der Probengröße lässt sich jedoch die reale Wärmeleitfähigkeit (aktive Wärmeleitfähigkeit) ermitteln. Eine Gegenüberstellung beider Werte in Abhängigkeit der Temperatur findet sich in Abbildung 3-3 rechts. Man sieht, dass sie sich mit höheren Temperaturen immer stärker voneinander unterscheiden, da der radiative Anteil immer stärker im Vergleich zum phononischen wird. Auch wurde in [103] nachgewiesen, dass unter Verwendung der aktiven Wärmeleitfähigkeit real gemessene Temperaturkurven in einer Simulation deutlich besser wiedergegeben werden können.

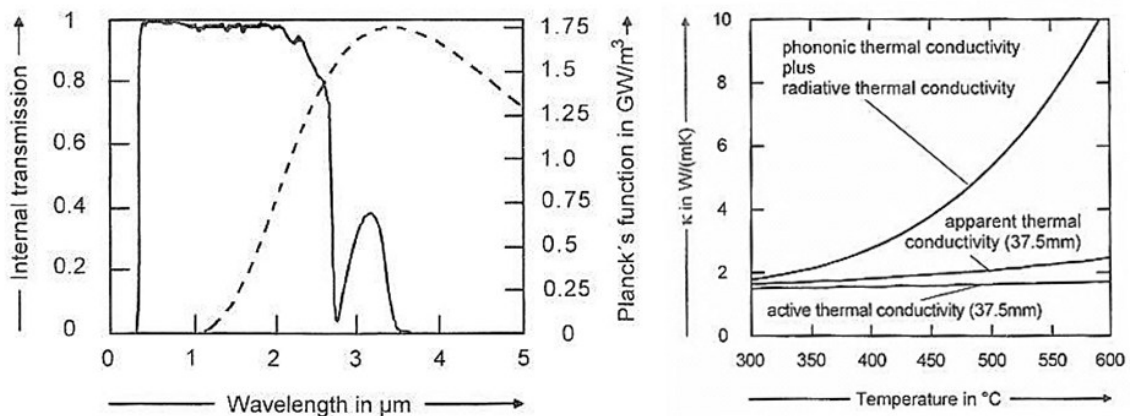


Abbildung 3-3: Konzept der aktiven Wärmeleitfähigkeit bei semitransparentem Glas (aus [103]). Links: transmittierter Anteil der internen Wärmestrahlung mit zugehöriger Planck-Kurve (gestrichelt) für eine 3 mm dicke Glasprobe bei 500 °C. Rechts: temperaturabhängige scheinbare und aktive Wärmeleitfähigkeit einer 37,5 mm dicken Glasprobe. Zusätzlich ist der Wert für eine unendlich dicke Probe gezeigt.

Für Borofloat 33 wurden in dieser Arbeit Werte für die temperaturabhängige Dichte, spezifische Wärmekapazität und aktiven Wärmeleitfähigkeit (für 3 mm dickes Glas) verwendet, die vertraulich von der Schott AG zur Verfügung gestellt wurden und bis 1400 °C reichten. Für Quarzglas standen keine expliziten Daten zur Verfügung. Ein Vergleich der Herstellerangaben zwischen Schott Borofloat 33 und Heraeus Quarzglas [94,96] zeigt aber, dass die thermischen Parameter fast identisch sind, weshalb auch für Quarz die gleichen vorgenannten Parameter wie für Borofloat 33 angenommen wurden. Abbildung 3-4 zeigt am Beispiel den Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Glases auf die Temperaturberechnung. Die rote Kurve entspricht einer Berechnung mit Daten wie sie von der Schott AG im Internet von 20 °C...150 °C veröffentlicht werden [94]. Diese wurden linear bis 1400 °C extrapoliert. Die schwarze Kurve entspricht einer Berechnung mit der aktiven Wärmeleitfähigkeit, welche vor allem bei hohen Temperaturen deutlich kleiner ist

als der Literaturwert. Die Abweichung der Temperaturkurven wächst bei diesem Beispiel über 200 K. Bei längeren Bestrahlungsdauern von einigen 100 ms wird der Unterschied noch gravierender.

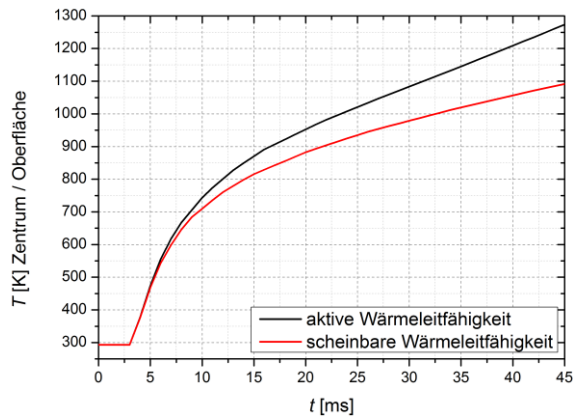


Abbildung 3-4: Berechnete Oberflächentemperatur von 500 nm a-Si auf Glas bestrahlt mit 3 kW/cm^2 . Die aktive Wärmeleitfähigkeit des Glases stammt aus vertraulichen Daten von Schott. Die scheinbare Wärmeleitfähigkeit wurde durch einen linearen Fit und Extrapolation bis 1400°C aus [94] gewonnen.

3.4.2. Optische Parameter des Siliziums

Neben den thermischen Parametern des Substrates bestimmen die optischen Parameter des absorbierenden Materials den Temperaturverlauf maßgeblich. Die folgende Diskussion bezieht sich auf Silizium als absorbierende Dünnschicht. Das in Kapitel 5 verwendete Schichtsystem wird dort separat näher betrachtet.

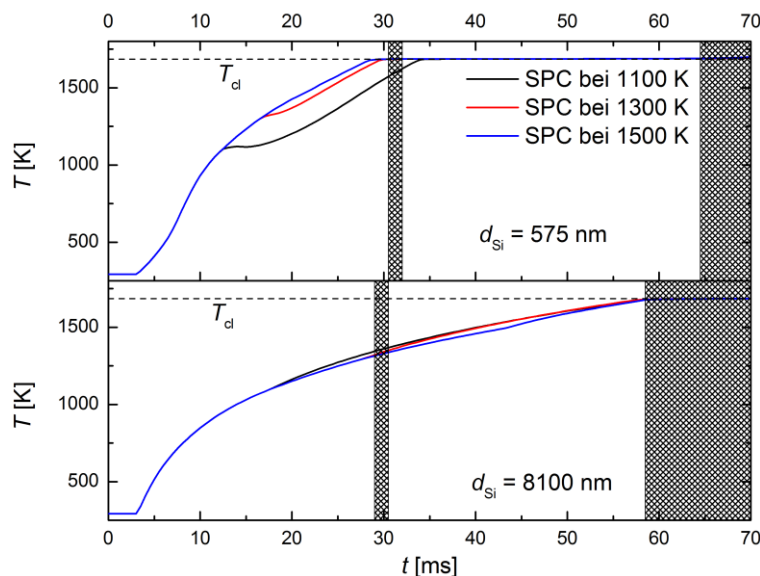


Abbildung 3-5: Berechnete Temperaturverläufe für zwei verschiedene Siliziumschichtdicken auf Glas. Es wurde mit unterschiedlichen SPC-Umwandlungstemperaturen gerechnet. Die schraffierten Flächen geben den Bereich der für diese Parameter experimentell bestimmten Umwandlungspunkte an.

Abbildung 3-5 zeigt berechnete Temperaturverläufe für zwei verschiedene Schichtdicken von Silizium auf Glas. Für die optischen Parameter von a-Si und c-Si wurden die temperaturabhängigen Angaben aus [92,104] verwendet. Die Phasenübergangsbereiche wurden in der Rechnung über charakteristische Temperaturen definiert, wie es in Kapitel 3.3 beschrieben wurde. Dabei wurde der SPC-Bereich um $\pm 20 \text{ K}$ um 1100 K, 1300 K und 1500 K gelegt. Die schraffierten Flächen deuten die, aus den TRR-Messungen experimentell bestimmten, Phasenübergangsbereiche an, wobei das Ende des Schmelzvorganges hier nicht dargestellt ist. Die Festphasenkristallisation nimmt in beiden Fällen ca. 1,5 ms in Anspruch. Obwohl im Experiment die Phasenübergänge für beide

Schichtdicken zu vergleichbaren Zeiten stattfinden, werden dafür sehr unterschiedliche Leistungsdichten benötigt. Die dünne Schicht wurde mit 3 kW/cm^2 bestrahlt während bei der dicken Schicht nur 2 kW/cm^2 nötig waren. Zu erklären ist dies mit den stark unterschiedlichen Absorptionsverhältnissen in beiden Situationen. Während bei 575 nm Schichtdicke noch ein großer Anteil der eingebrachten Strahlung bis zur Substratvorderseite transmittiert und dadurch Interferenzeffekte verursacht, tritt dieser Effekt bei $8 \mu\text{m}$ amorphen Siliziums kaum noch auf, sodass ausschließlich die Vorderseitenreflexion der Schicht den absorbierten Anteil beeinflusst. Damit lässt sich auch erklären, warum sich die berechneten Temperaturkurven für die verschiedenen SPC-Zeitpunkte in der oberen Situation in Abbildung 3-5 unterscheiden, während diese in der unteren Situation kaum eine Rolle spielen. Der Brechungsindex von a-Si und c-Si, welcher hauptsächlich für die Reflexion verantwortlich ist⁵, unterscheidet sich nur schwach ($10 \dots 20 \%$) während sich der Extinktionskoeffizient, welcher die Transmission maßgeblich beeinflusst, bis zu einer Größenordnung unterscheiden kann. Der Übergang von a-Si zu c-Si bei der SPC spielt deshalb nur für die interferenzbedingte Absorption bei dünnen Schichten eine maßgebliche Rolle. Aus diesem Grund kann anhand der Bestrahlung dicker Schichten der Festphasenübergangsbereich zu $(1320 \pm 20) \text{ K}$ bei den gezeigten Bestrahlungen bestimmt werden. Natürlich ist eine Festlegung auf diesen Wert nur eine grobe Näherung des Vorgangs. Die realen Übergangstemperaturen hängen von den erzeugten Heizraten ab, da die SPC ein kontinuierlicher Vorgang ohne scharfe Übergangstemperatur ist. Zahlreiche Vergleiche von Simulationsergebnissen mit entsprechenden TRR-Messungen zeigten jedoch, dass bei einer durch konstante Laserleistung induzierten SPC im Millisekunden- bis Sekundenbereich die messbare Umwandlung immer zwischen 1250 K und 1500 K stattfand.

Vergleicht man die berechneten Temperaturkurven mit den experimentell ermittelten Umwandlungsbereichen in Abbildung 3-5, stellt man fest, dass bei der dünnen Schicht auf Glas sehr unrealistische Temperaturen errechnet werden, während bei der dicken Schicht die Simulation die Experimente gut wiedergibt. Die Temperatur bei der dünnen Schicht steigt in der Rechnung viel zu stark an, sodass zum gemessenen SPC-Zeitpunkt in der Rechnung schon die Schmelztemperatur erreicht ist. Bei der dicken Schicht dagegen wird das Erreichen der Schmelztemperatur sehr genau wiedergegeben, unabhängig von der festgelegten SPC-Umwandlungstemperatur. Es wurden verschiedene Einflussgrößen getestet um den Berechnungsfehler bei den dünnen Schichten zu erklären.

Die Wärmeleitfähigkeit des Glases kommt als einflussreicher und unsicherer Parameter in Frage. Um die gewünschten Temperaturverhältnisse zu erzeugen, müsste diese mindestens verdoppelt werden. Das wiederum hätte allerdings zur Folge, dass bei den Berechnungen der dicken Schichten viel zu geringe Temperaturen simuliert würden, weshalb dies als Ursache ausgeschlossen werden kann. Wie bereits erwähnt, spielen die thermischen Parameter der Siliziumschicht aufgrund ihrer geringen Masse eine sehr untergeordnete

⁵ Der Realteil des Brechungsindex von Silizium ist für 808 nm im Allgemeinen größer als der Imaginärteil, weshalb letzterer für die einfache Fresnel-Reflexion vernachlässigt werden kann.

Rolle. Aufgrund der auftretenden Interferenzeffekte bei dünnen Schichten, kann aber die konkret angenommene Schichtdicke entscheidend sein. Bei der Herstellung durch Elektronenstrahlverdampfung können bis zu 10 % Abweichung von den angegebenen Schichtdicken auftreten. Zudem findet bei der Kristallisation eine Kompaktierung der Schicht aufgrund des Dichteunterschiedes von ca. 2 % statt. Eine schrittweise Variation der Schichtdicke von -20...+20 % zur angegebenen Dicke zeigte jedoch keinen ausreichenden Effekt, um die großen Abweichungen in Abbildung 3-5 unten zu erklären. Außerdem spielt bei Interferenz der Brechungsindex des Glases für die Einkopplung der Laserstrahlung eine Rolle, welcher in der Simulation als rein real und konstant angenommen wird. Nach [105] ändern sich die Brechungsindizes verschiedener Gläser mit der Temperatur um maximal $1\text{E-}5 \text{ 1/K}$, was bei weitem nicht für eine Erklärung der Diskrepanz ausreicht. Der Extinktionskoeffizient der verwendeten Gläser ist für 808 nm $< 1\text{E-}6$, was durch Ellipsometrie nachgewiesen wurde.

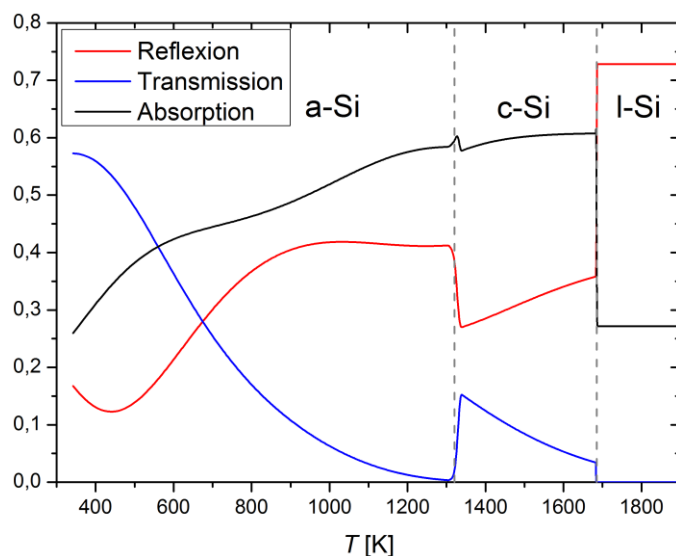


Abbildung 3-6: Reflexion, Transmission und Absorption für eine 500 nm dicke Siliziumschicht auf Borofloat 33. Interferenzeffekte, Phasenübergänge und Temperaturabhängigkeiten wurden berücksichtigt. Mit Daten aus [85,92,104].

Es liegt also nahe, den Fehler bei den optischen Parametern des Siliziums zu suchen. Abbildung 3-6 zeigt den Verlauf der Reflexion, Transmission und Absorption für eine 500 nm dicke Si-Schicht auf Borofloat 33. Aufgrund der Phasenübergänge und der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex von Silizium ändert sich die Absorption im Verlaufe der Bestrahlung sehr stark. Eine kleine Änderung der optischen Parameter und insbesondere ihrer Temperaturabhängigkeit wirkt sich deshalb besonders bei dünnen Schichten sehr stark auf den errechneten Temperaturverlauf aus. Wie bereits erwähnt, hängt der reflektierte Anteil des Lichtes für Silizium in diesem Wellenlängenbereich hauptsächlich vom Realteil des Brechungsindex ab. Würde der in der Simulation angenommene Wert also stark von der Realität abweichen, wären auch die Rechnungen für die dicken Schichten in Abbildung 3-5 falsch. Demzufolge muss der Imaginärteil des Brechungsindex von Silizium für die Abweichungen verantwortlich sein. Während es ausreichend Untersuchungen zu den optischen Parametern von a-Si bei Raumtemperatur und verschiedenen Wellenlängen gibt (siehe z. B. diverse Sammelbände wie [106]), existieren nur wenige Arbeiten, die sich explizit mit deren Temperaturabhängigkeit beschäftigen. Speziell Aussagen für die benötigte Wellenlänge von 808 nm und bei sehr

hohen Temperaturen bis zu 1000 °C finden sich fast gar nicht. Dies liegt darin begründet, dass sich a-Si durch seinen metastabilen Charakter und durch Relaxationsprozesse bei Erwärmung verändert und deshalb keine einheitliche Untersuchung zulässt. Zusätzlich hängen die Materialparameter auch von den Herstellungsbedingungen ab. Auch die Schichtdicke kann, durch unterschiedliche mechanische Spannungsverhältnisse, Einfluss auf die erhaltenen Werte haben [107].

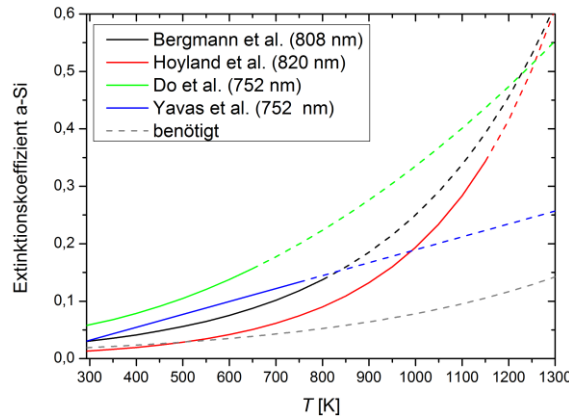


Abbildung 3-7: Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten amorphes Siliziums. Die gestrichelten Linien zeigen den Bereich, der aus den Messdaten hin zu höheren Temperaturen extrapoliert wurde. Die Daten stammen aus [104,107–109]. Die graue Linie zeigt den Parametersatz, der für die Simulation benötigt wird, um die Experimente korrekt zu beschreiben.

Abbildung 3-7 zeigt die in der Literatur gefundenen temperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten für Wellenlängen in der Nähe von 808 nm. In allen Arbeiten wurde das a-Si durch Elektronenstrahlverdampfung hergestellt, allerdings bei unterschiedlichen Abscheideparametern. Außerdem wurde es teilweise noch thermisch vorbehandelt um ein stabiles Material während der Messung zu gewährleisten [104,107,108]. Die Messungen von Yavas et al. stammen von der gleichen Gruppe wie bei Do et al. (ein Jahr früher) [107,108]. Die optischen Konstanten wurden aus den gemessenen Transmission- und Reflexionskurven über die Annahme eines optischen Modells bestimmt. Beide Arbeiten unterscheiden sich nur durch die verwendeten Anpassungsfunktionen. Die Temperatur wurde durch das Aufheizen über einen Aluminiumheizer bis zu 475 °C erzeugt und war gut bekannt. Wie man der Abbildung entnehmen kann, erhält man selbst bei diesen vergleichbaren Messungen stark unterschiedliche Werte vor allem bei hohen Temperaturen. Hoyland et al. konnten Werte bis hin zu 1200 °C angeben [109], was durch Excimerlaserbestrahlung des Materials möglich war (keine Umwandlung im ns-Bereich bei diesen Temperaturen). Allerdings wurden hier die Temperaturen nur über eine numerische Simulation bestimmt. Die optischen Parameter ergeben sich dann aus der Anpassung von errechneten an gemessene TRR-Kurven. Eine besondere Bedeutung kommt den Messungen von Bergmann et al. zu, da diese für Material erfolgten, welches mit der gleichen Anlage hergestellt wurde, wie das in dieser Arbeit verwendete a-Si [104]. Außerdem sind hier Angaben für die benötigte Wellenlänge von 808 nm zu finden. Bestimmt wurden die optischen Konstanten über die Messung der Transmission und Reflexion einer konventionell geheizten Probe bis ca. 500 °C. Abbildung 3-7 zeigt außerdem den benötigten Verlauf des Extinktionskoeffizienten um den gemessenen Zeitpunkt der Festphasenumwandlung durch die Simulation bei dünnen Schichten wiederzugeben. Es werden deutlich kleinere Werte benötigt, als in der Literatur zu finden sind. Für die exponentielle Abhängigkeit

$$\kappa(T) = \kappa_0 \exp(C_\kappa(T - T_{\text{amb}})), \quad (3-11)$$

die in [104,109] vorgeschlagen wird (κ_0 ist der Raumtemperaturwert und $T_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$ ist die Raumtemperatur), ist ein $C_\kappa = 2,0\text{E-}3 \text{ 1/K}$ nötig. Der von Bergmann et al. vorgeschlagene Wert beträgt dagegen $3,0\text{E-}3 \text{ 1/K}$. Zu erwähnen ist noch, dass die Raumtemperaturwerte des (komplexen) Brechungsindex vom verwendeten Material durch Ellipsometrie vermessen wurden. Dabei musste zwischen relaxiertem und unrelaxiertem a-Si unterschieden werden, wie es schon im Abschnitt 2.3.3 beschrieben ist. Relaxiertes Material wurde hergestellt, indem das abgeschiedene a-Si bei 600°C für 15 min getempert wurde. Bei relaxiertem a-Si betrug κ_0 ungefähr 0,019 während der Wert bei frisch hergestelltem a-Si bei 0,039 lag. In der Literatur finden sich Werte, welche sich zwischen diesen beiden bewegen [106]. In der Simulation wurde für κ_0 0,019 angenommen, da die Absorption möglichst gering sein sollte.

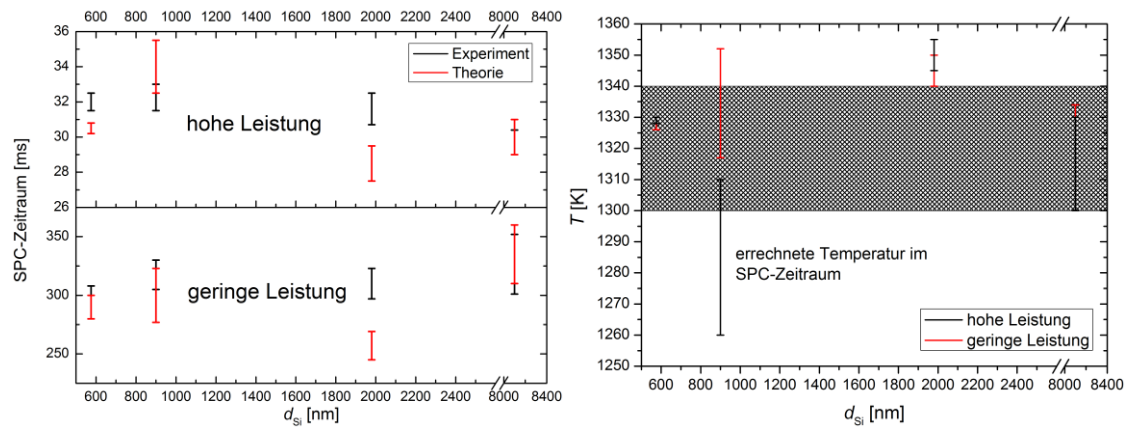


Abbildung 3-8: Vergleich des gemessenen und experimentellen Festphasenübergangs in Silizium für verschiedene Schichtdicken. Links: berechnete und gemessene Zeiträume der Festphasenumwandlung für zwei verschiedene Leistungen. Rechts: von der Simulation vorhergesagte Temperatur während des experimentell ermittelten Umwandlungszeitraumes. In der Simulation wurde der Festphasenübergang bei $(1320 \pm 20) \text{ K}$ festgelegt, was in der rechten Grafik durch den schraffierten Bereich angedeutet ist.

Abbildung 3-8 vergleicht die durch TRR gemessenen und berechneten Zeitpunkte und Temperaturen während des Festphasenübergangs von Siliziumschichten auf Glas für den angenommenen Extinktionskoeffizienten aus Abbildung 3-7. Die Balken symbolisieren jeweils die Gesamtdauer des Vorgangs (links) bzw. den gesamten, in der Simulation überstrichenen, Temperaturbereich, während der experimentell ermittelten Umwandlung (rechts). Es wurde jeweils mit zwei verschiedenen Leistungsdichten gearbeitet, um die Simulation für verschiedene Bestrahlungszeiträume zu verifizieren. Zu erkennen ist, dass mit den angepassten Werten für den Extinktionskoeffizienten von a-Si die Umwandlungszeitpunkte für die SPC sowohl bei dicken als auch bei dünnen Schichten mit ausreichender Genauigkeit wiedergegeben werden. Die Abweichungen der Zeitpunkte liegen unterhalb von 10 % der Gesamtdauer der Aufheizzeit. Letztendlich konnte allerdings nicht ermittelt werden, was die Ursache für die starke Abweichung des benötigten Extinktionskoeffizienten ist. Unter Umständen könnte auch das verwendet Modell zur Berechnung der Interferenz zu ungenau sein, bei dem von ideal ebenen Schichten und einer

lateral homogenen Temperatur ausgegangen wird. Betrachtet man die berechneten Temperaturen für den gemessenen SPC-Zeitraum (Abbildung 3-8 rechts) stellt man fest, dass sich diese nur wenig von den angenommen (1320 ± 20) K für die SPC unterscheiden. Die unterschiedlich großen Temperaturbereiche entstehen durch die stark unterschiedliche Steilheit der Kurven im Umwandlungszeitraum, welche durch die Interferenz und Phasenumwandlung vorgegeben ist. Im Bereich der angenommenen Phasenumwandlungstemperatur liefert die Simulation somit keine aussagekräftigen Vorhersagen.

Für kristallines Silizium findet sich in der Literatur der gleiche funktionelle Verlauf für $\kappa(T)$ wie für amorphes [92,110,111] mit abweichenden Koeffizienten κ_0 und C_κ . Für C_κ wurde der Wert aus [92] von $2,0\text{E-}3$ 1/K verwendet, da in dieser Veröffentlichung direkt über einen sehr großen Temperatur- und Wellenlängenbereich gemessen wurde. κ_0 wurde zu 0,007 durch Ellipsometrie an einer Probe bestimmt, welche bei 800°C kristallisiert wurde und somit ähnlich nanokristallines Material, wie es bei der Laserbehandlung entsteht, aufweisen sollte. Dieser Wert deckt sich gut mit der Literatur (siehe z. B. [67]). Durch die Annahme dieser Parameter konnten ohne weitere Anpassung die gemessenen Schmelzzeitpunkte mit einer ähnlichen Genauigkeit wie die SPC-Zeitpunkte errechnet werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Temperatursimulationen für die Diodenlaserbestrahlung in jedem der betrachteten Fälle qualitativ verwertbare Aussagen liefern. Auch quantitative Aussagen lassen sich mit hoher Genauigkeit von ca. 10 % für die Umwandlungszeiträume bei interferenzbehafteten Schichtsystemen treffen. Für Schichtsysteme bei denen keine Interferenz auftritt liegt die Genauigkeit deutlich höher bei 1 % - 5 %. Letztendlich ist die Vorhersagekraft aber stark durch die gewählten optischen Parameter und durch Phasenübergänge beeinflusst. Aus diesem Grund wird für noch zuverlässigere Aussagen in Kapitel 5.1 ein spezielles Schichtsystem gewählt, bei dem diese Problematik umgangen wird.

4. Kinetik der Festphasenkristallisation von Silizium

Amorphes Silizium befindet sich gegenüber seiner kristallinen Phase in einem metastabilen Zustand, in welchem die Atome lediglich eine gewisse Nahordnung aber keine Fernordnung besitzen. In Abhängigkeit der äußeren Parameter wandelt es sich durch die Bildung kristalliner Keime und deren Wachstum in den stabilen kristallinen Zustand mit der bekannten Diamantstruktur um.

4.1. Keimbildung

Als Keimbildung bezeichnet man das Entstehen kleinster kristalliner Bereiche durch Fluktuationen im System, welche instabil sind, solange sie nicht eine gewisse Größe überschreiten [99,112]. Hier soll vorerst nur die homogene Keimbildung behandelt werden, bei dem der Prozess in der Ausgangsphase ohne Beihilfe fremder Störungen stattfindet. Die heterogene Keimbildung, wie sie z. B. an Wänden oder Fremdpartikeln stattfinden kann, wird in Kapitel 5.2.2 näher betrachtet.

Es existieren verschiedene Ansätze das Problem mathematisch zu beschreiben. Die älteste und einfachste ist dabei die klassische Keimbildungstheorie und deren selbstkonsistente Abwandlung [112]. Neuere Ansätze wie z. B. die „diffuse interface theory“ [113] beschreiben das Problem noch genauer, beispielsweise durch das Einführen einer keimgrößenabhängigen Grenzflächenspannung. Allerdings sind solche Feinheiten experimentell kaum zugänglich, sodass sie für diese Arbeit irrelevant wären.

4.1.1. Klassische Keimbildungstheorie

Im Rahmen dieser Arbeit soll also nur die klassische Keimbildungstheorie (CNT – classical nucleation theory) benutzt werden. Diese setzt voraus, dass das System in einem metastabilen Zustand ist, welcher noch ausreichend weit entfernt von der Instabilität ist. Die Fluktuationen müssen damit eine gewisse Größe überschreiten und die neu gebildeten Keime sind räumlich scharf begrenzt [99]. Weitere kritische Punkte der CNT sind z. B. in [114] zusammengestellt, sollen hier aber nicht weiter diskutiert werden.

Die Bildung der Keime kann ganz allgemein über eine Ratengleichung beschrieben werden, wenn man Koagulation und Spaltung der Keime vernachlässigt und den Prozess nur als Anlagerung und Abspaltung einzelner Atome beschreibt. Das folgende Modell gilt somit streng genommen nur für eine ausreichend geringe Keimdichte. Außerdem soll die latente Wärme, welche bei Phasenumwandlungen gebraucht oder benötigt wird, durch eine hohe Wärmeleitung ausreichend schnell herbeigeschafft oder abgeführt werden können.

Man betrachtet die volumenbezogene Dichte von Keimen mit j Atomen m_j . Der Fluss in der Verteilung zum nächstgrößeren Keim lässt sich dann zu

$$J_j = \beta_j m_j - \alpha_{j+1} m_{j+1} \quad (4-1)$$

definieren, wobei β_j und α_j die Reaktionsraten für die Anlagerung bzw. Abspaltung eines Atoms an bzw. von einem Keim der Größe j beschreiben. Daraus ergibt sich die zeitliche Veränderung der Keimdichte zu [115]

$$\begin{aligned}\frac{dm_j}{dt} &= J_{j-1} - J_j = \beta_{j-1}m_{j-1} - (\alpha_j + \beta_j)m_j + \alpha_{j+1}m_{j+1} \\ \frac{dm_1}{dt} &= \alpha_2m_2 - \beta_1m_1 + \sum_{j>1} (\alpha_jm_j - \beta_{j-1}m_{j-1}).\end{aligned}\quad (4-2)$$

Zu jeder Zeit ist damit Teilchenzahlerhaltung gemäß $\sum_{j=1}^N jm_j = n$ gewährleistet, mit der Teilchendichte des Materials n und der Gesamtzahl der Teilchen im System N . Da dies ein thermisch aktivierter Prozess sein soll, setzt man für die Reaktionsraten [116]

$$\begin{aligned}\beta_j &= N_j^A \varphi \nu e^{-\frac{E_+}{kT}}, \beta_0 = 0 \\ \alpha_{j+1} &= N_j^A \varphi \nu e^{-\frac{E_-}{kT}}, \alpha_1 = 0.\end{aligned}\quad (4-3)$$

Dabei ist N_j^A die Anzahl der Oberflächenatome im Keim der Größe j , φ (Größenordnung 1) ein Geometrie- und Akkomodationsfaktor, der beschreibt, dass nicht jeder Anlagerungs- bzw. Abgabeversuch erfolgreich ist, und ν die Frequenz mit der Atome Anläufe unternehmen, an den Keim anzulagern bzw. sich von ihm abzuspalten. E_+ und E_- sind die dabei zu überwindenden Energiebarrieren.

Für die weiteren Betrachtungen soll von kugelförmigen Keimen ausgegangen werden. Die Anzahl der Atome innerhalb eines Keims mit Radius r ist dann

$$j = \frac{V_j^K}{V} = \frac{4\pi r^3}{3V}. \quad (4-4)$$

Dabei ist V das Atomvolumen und V_j^K das Keimvolumen. Die Oberfläche des Keims ist $A_j^K = 4\pi r^2 = (36\pi)^{1/3} V^{2/3} j^{2/3}$. Die Anzahl der Oberflächenatome errechnet sich damit zu $N_j^A = (36\pi)^{1/3} j^{2/3}$. Um die Energiebarrieren zu berechnen, betrachtet man die Änderung der freien Enthalpie des Gesamtsystems. Die Energie eines Keimes mit j Atomen ergibt sich als Summe eines Volumenterms ΔG_j und eines Oberflächenterms ΔG_A gemäß

$$\begin{aligned}\Delta G_j &= \Delta G_V + \Delta G_A \\ \Delta G_V &= j\Delta g < 0 \\ \Delta G_A &= A_j^K \sigma > 0 \\ \Rightarrow \Delta G_j &= j\Delta g + (36\pi)^{1/3} V^{2/3} j^{2/3} \sigma.\end{aligned}\quad (4-5)$$

Δg ist der im Allgemeinen temperaturabhängige Unterschied der freien Enthalpie der Phasen pro Atom und σ die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen. Für beide Größen werden hier die makroskopischen, keimgrößenunabhängigen Werte angenommen, was in der Literatur auch unter Kapillaritäts-Näherung bekannt ist [115,117]. Dieser Ansatz ist für große Keime intuitiv richtig, lässt jedoch keine Rückschlüsse auf sehr kleine Gebilde zu. Insbesondere der Oberflächenterm ΔG_A ändert sich durch eine keimgrößenabhängige Grenzflächenspannung, welche vor allem für kleine Keime eine Rolle spielt [117,118].

Experimentell hat man kaum Zugriff auf diese mikroskopischen Werte der Energie und kann nur indirekte Schlüsse, beispielsweise über Messung von Keimbildungsraten, ziehen.

Wie man an Gleichung (4-5) sieht, verringert der Volumenterm die Energie des Systems während der Oberflächenterm einen positiven Beitrag liefert. Die Kurve besitzt damit ein Maximum ΔG_c bei der kritischen Keimgröße von

$$j_c = -\frac{32}{3}\pi V^2 \left(\frac{\sigma}{\Delta g}\right)^3. \quad (4-6)$$

Abbildung 4-1 zeigt den Verlauf der freien Enthalpie eines Keims zusammen mit den Energien für die Atomanlagerung bzw. -abspaltung.

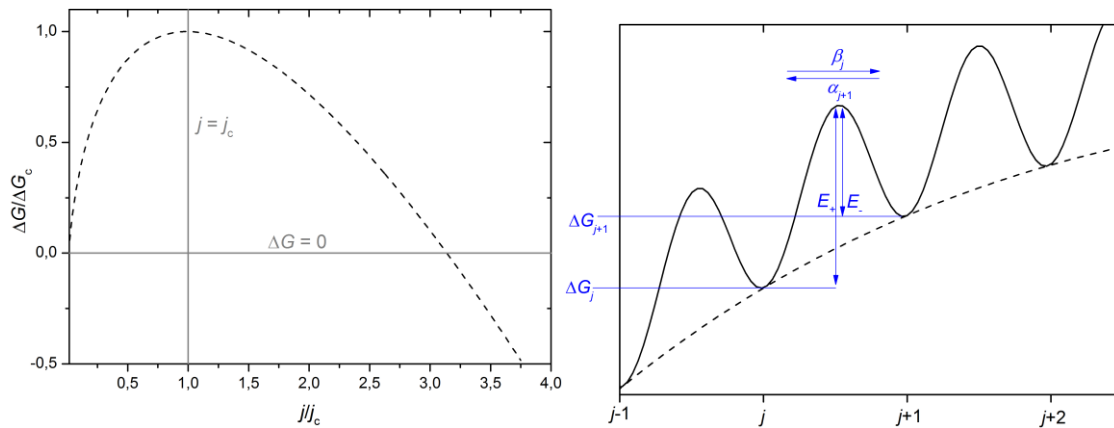


Abbildung 4-1: Freie Enthalpie eines Keims in Abhängigkeit der Atomanzahl (links) und Energiebarrieren für die Anlagerung bzw. Abgabe eines Atoms (rechts)

Es ist zu erkennen, dass ein Keim, der die Größe $j = j_c$ überschritten hat, unter Verringerung seiner freien Enthalpie weiter wachsen kann. Kleinere Keime werden schrumpfen, um ihre Energie zu verkleinern. In Abbildung 4-1 rechts sieht man, dass, um sich auf der Enthalpiekurve bewegen zu können, die Keime immer die Energiebarrieren für das Anlagern bzw. Abspalten eines Atoms überwinden müssen. Dies geschieht mit den Raten (4-3). Definiert man eine Aktivierungsenergie Δg^* als Mittelwert dieser Energiebarrieren folgt

$$\begin{aligned} \Delta g^* &= \frac{E_+ + E_-}{2} \\ \Delta G_{j+1} - \Delta G_j &= E_+ - E_- \\ \Rightarrow \beta_j &= (36\pi)^{\frac{1}{3}} j^{\frac{2}{3}} \varphi v e^{-\frac{\Delta g^*}{kT}} e^{-\frac{\Delta G_{j+1} - \Delta G_j}{2kT}} \\ \Rightarrow \alpha_{j+1} &= (36\pi)^{\frac{1}{3}} j^{\frac{2}{3}} \varphi v e^{-\frac{\Delta g^*}{kT}} e^{-\frac{\Delta G_{j+1} - \Delta G_j}{2kT}}. \end{aligned} \quad (4-7)$$

Damit hängt das Gleichungssystem (4-2) nur noch von Materialkonstanten ab und kann theoretisch gelöst werden, indem man eine passende Anfangsbedingung wählt.

4.1.2. Analytische Näherung der Keimbildungsrate

Für die Interpretation und Auswertung von Experimenten ist es oft nötig eine allgemeingültige Rate zu definieren, mit der sich Keime bilden. Um diese zu berechnen,

muss (4-2) zumindest näherungsweise gelöst werden. Hierzu führt man eine hypothetische Gleichgewichtsverteilung m_j^0 der Keime ein, bei der kein Teilchenfluss mehr stattfindet und für die mit (4-1) gilt

$$J_j^0 = \beta_j m_j^0 - \alpha_{j+1} m_{j+1}^0 = 0 \Rightarrow \alpha_{j+1} = \beta_j \frac{m_j^0}{m_{j+1}^0}. \quad (4-8)$$

Setzt man die expliziten Raten aus Gleichung (4-7) ein, erhält man für die Gleichgewichtskonzentrationen [119]

$$m_j^0 = m_1^0 \exp\left(-\frac{\Delta G_j}{kT}\right). \quad (4-9)$$

Die Gleichgewichtsverteilung der Monomere m_1^0 ist zunächst eine nicht näher bestimmte Konstante, ergibt sich aber aus der Teilchenzahlbilanz

$$m_1^0 + \sum_{j>2} j m_j^0 = n. \quad (4-10)$$

Hinsichtlich der Festphasenumwandlung von Silizium ist zu beachten, dass in einem metastabilen System die Summe in (4-10) immer divergiert, da ΔG_j oberhalb der kritischen Keimgröße abnimmt und sogar negativ wird. Dies führt letztendlich zu $m_1^0 = 0$, was ausdrückt, dass im Gleichgewicht keine alte Phase mehr vorhanden ist. Möchte man aber mit Hilfe der Gleichgewichtsverteilung Prozesse noch im metastabilen Zustand beschreiben (wie z. B. die stationäre Keimbildungsrate, s. u.), geht man vom Anfangsstadium der Phasenumwandlung aus, in dem noch keine überkritischen Keime vorhanden sind. Die Summe kann dann bei $j = j_c$ abgebrochen werden. Der Teilchenfluss J_j lässt sich nun mit Hilfe der Gleichgewichtsverteilung ausdrücken:

$$\Rightarrow J_j = \beta_j m_j^0 \left(\frac{m_j}{m_j^0} - \frac{m_{j+1}}{m_{j+1}^0} \right). \quad (4-11)$$

Da für die Sprungweite zwischen den Keimen $\Delta j = 1$ insbesondere für größere Keime $\Delta j \ll j$ gilt, kann zu einem stetigen j übergegangen werden. Mit (4-2) und (4-11) folgt dann [99]:

$$\begin{aligned} \frac{dm_j}{dt} &= -(J_j - J_{j-1}) \rightarrow \frac{\partial m}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial j} \\ J(j, t) &= -\beta(j) m^0(j) \frac{\partial m(j, t)}{\partial j m^0(j)} \\ \Rightarrow \frac{\partial m}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial j} \left(m^0 \beta \frac{\partial m}{\partial j m^0} \right). \end{aligned} \quad (4-12)$$

Die letzte Gleichung ist die Zeldovich-Frenkel-Gleichung [119], welche analog zur Diffusionsgleichung aufgebaut ist. Da diese lineare partielle Differentialgleichung nichtkonstante Koeffizienten hat, existiert keine allgemeine geschlossene Lösung. Jedoch ist es möglich unter isothermen Bedingungen und bestimmten Näherungen Keimbildungsraten abzuleiten.

Für Arbeiten, bei denen die Bildung von Keimen direkt, z. B. durch TEM-Analyse betrachtet wird, sollte die Keimbildungsrate bei einer ausreichend großen Keimgröße definiert sein, die experimentell erfasst werden kann und meist deutlich größer als j_c ist. Definiert man die Halbwertsbreite δ der kritischen Region von ΔG_j als das Gebiet, in der die Energie weniger als kT vom Maximum abweicht

$$\delta = \left[-\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial^2 \Delta G_j}{\partial j^2} \right)_{j=j_c} \right]^{-1/2}, \quad (4-13)$$

kann für $j \gg j_c + \delta$ ein analytischer Ausdruck für die keimgrößenabhängige Keimbildungsrate gefunden werden [120]

$$J_s(j, t) = J^s \exp \left(-\exp \left(-\frac{t - t_{\text{inc}}(j)}{\tau_s} \right) \right) \quad (4-14)$$

mit dem stationären Wert J^s (s. u. Gleichung (4-16)), der Inkubationszeit t_{inc} und der Keimverzögerungszeit τ_s , auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Vergleiche mit der numerischen Lösung von (4-2) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung für große Keime [25].

Möchte man hingegen im Experiment lediglich den kristallinen Anteil messen, ist es sinnvoll, alle gebildeten Keime einzubeziehen. Man definiert sich somit die Keimbildungsrate als $J(t) := J(j_c, t)$, also als Fluss vom kritischen zum überkritischen Keim. Unter der Annahme, dass überkritische Keime nur sehr langsam im Vergleich zur Gesamtkinetik schrumpfen, ist diese Definition gerechtfertigt. Verschiedene Arbeiten beschäftigten sich mit der näherungsweisen Lösung von (4-12) im kritischen Bereich [121–123]. Der Lösungsansatz von Kashchiev [123] macht dabei die wenigsten zusätzlichen Annahmen und stimmt am besten mit numerischen Simulationen überein [116]. Für die so definierte Keimbildungsrate erhält Kashchiev [123,124]

$$J_K(t) = J^s \vartheta_4 \left(0, e^{-\frac{t}{\tau}} \right) = J^s \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{n^2 t}{\tau} \right) \right). \quad (4-15)$$

J^s ist auch hier der stationäre Wert der Keimbildungsrate ($t \rightarrow \infty$) und τ die Keimverzögerungszeit, die angibt, nach welcher Zeit die Keimbildungsrate ca. $0,3 \cdot J^s$ erreicht hat:

$$\begin{aligned} J^s &= \frac{\beta_c m_1^0 e^{-\frac{\Delta G_c}{kT}}}{\sqrt{\pi} \delta} \\ &= \beta_c m_1^0 e^{-\frac{\Delta G_c}{kT}} \sqrt{\frac{-\Delta g}{6\pi kT j_c}}, \end{aligned} \quad (4-16)$$

$$\begin{aligned} \tau &= -\frac{4\delta^2}{\pi^2 \beta_c} \\ &= -\frac{24kT j_c}{\pi^2 \beta_c \Delta g}. \end{aligned} \quad (4-17)$$

β_c bezeichnet die Anlagerungsrate an der Stelle j_c . Für die Gleichgewichtskonzentration der Monomere m_1^0 wird in der Literatur an dieser Stelle fast immer die Teilchenzahldichte n eingesetzt, also die Summe in (4-10) vernachlässigt. Dies ist nur dann gerechtfertigt, wenn der Hauptteil der im System vorhandenen Teilchen bei den Monomeren sitzt. Innerhalb der CNT ist das aber nicht zwingend der Fall, worauf in Kapitel 4.1.3 näher eingegangen wird. Letztendlich wird die stationäre Keimbildungsrate durch diese Vereinfachung aber um maximal einige zehn Prozent erhöht, was bei den meisten Betrachtungen keine Rolle spielt, da die praktisch vorkommenden Raten über viele Größenordnungen variieren.

Während der Wert für die stationäre Keimbildungsrate modellunabhängig ist und beispielsweise auch von Kelton et al. [116] unter Verwendung der Randbedingungen von Becker et al. [125] zum Kashchiv-Wert von (4-16) hergeleitet wurde, ist die Definition der Keimverzögerungszeit nicht eindeutig. Vereinfachende Betrachtungen in vielen Arbeiten zur Messung des umgewandelten Phasenanteils, gehen von einer Keimbildungsrate aus, die entweder sofort konstant ist oder sprunghaft nach der Keimverzögerungszeit τ_θ ansteigt:

$$J_\theta(t) = J^s \Theta(t - \tau_\theta). \quad (4-18)$$

Hier beschreibt die Keimverzögerungszeit die Zeit, bis zu der keine Keimbildung und damit auch keine Umwandlung in die neue Phase stattfindet. Diese Annahme ist solange gerechtfertigt, wie die Keimverzögerungszeit sehr klein im Vergleich zur Gesamtdauer der Umwandlung ist. Speziell für die Festphasenkristallisation von Silizium bei hohen Temperaturen kann aber der Fall eintreten, dass schon ein wesentlicher Anteil des Materials umgewandelt ist, bevor die Rate ihren stationären Wert erreicht hat, weshalb hier zur korrekten Beschreibung (4-15) verwendet werden sollte.

4.1.3. Simulation der Keimbildung

Das Gleichungssystem (4-2) ist im Wesentlichen durch die Raten (4-7) bestimmt, welche von der Aktivierungsenergie Δg^* , der Anlagerungsfrequenz ν , dem Enthalpieunterschied der Phasen Δg und der Oberflächenspannung σ abhängen. Unter Vorgabe dieser Parameter wurde die Evolution der Keimverteilung mit Hilfe der Programmierungsumgebung Matlab numerisch gelöst um die analytische Näherungslösung für die Keimbildungsrate zu verifizieren. Außerdem ist dies die einzige Möglichkeit, die Keimbildungsrate für veränderliche Temperaturen zu bestimmen.

Um die Anzahl der Differentialgleichungen zu begrenzen musste ein $j_{\max} > j_c$ eingeführt werden. Für diese Keimgröße gilt dann

$$\frac{dm_{j_{\max}}}{dt} = \beta_{j_{\max}-1} m_{j_{\max}-1} - (\alpha_{j_{\max}} + \beta_{j_{\max}}) m_{j_{\max}},$$

d. h. die Keimpopulation kann zwar fiktiv über j_{\max} hinaus wachsen, der letzte berücksichtigte Keim erhält aber keine Atome mehr vom nächstgrößeren Keim. Dies hat zur Folge, dass die Keimpopulation zu größeren Keimen hin künstlich schnell abfällt, was aber die Ergebnisse bei allen Keimen $j < j_{\max} - 10$ nicht merklich beeinflusst [116].

Üblicherweise wurde j_{\max} auf mindestens $3 \cdot j_c$ gesetzt, wodurch noch eine angemessene Rechenzeit gewährleistet werden konnte.

Zur vollständigen Bestimmung des Gleichungssystems müssen außerdem noch Anfangs- und Randbedingungen definiert werden. Die einfachste Formulierung dieser Bedingungen geht davon aus, dass das Material anfangs komplett amorph vorliegt. Die restliche Keimentwicklung unterliegt keinen Beschränkungen. Interpretiert man einen „einatomigen Keim“ als amorph wird somit die Anfangsbedingung zu

$$m_j(t=0) = \begin{cases} n & j = 1 \\ 0 & j > 0 \end{cases} \quad (4-19)$$

gesetzt. Diese Annahme kann problematisch sein, da nicht klar ist, ob bereits bei der Herstellung des Materials kristalline Bereiche entstehen. Außerdem befindet sich das amorphe Silizium permanent in einem metastabilen Zustand gegenüber der kristallinen Phase, was bei Raumtemperatur aber vernachlässigbar sein sollte, da die Kinetik quasi eingefroren ist. Ist das Material allerdings vor dem Beobachtungszeitraum länger hohen Temperaturen ausgesetzt gewesen, muss dies in Form einer Anfangskeimverteilung berücksichtigt werden. Auch die Interpretation von $j = 1$ kann zu Inkonsistenzen führen, was später in diesem Kapitel noch ausgeführt wird.

In der Literatur werden oft die Annahmen nach Becker und Döring verwendet [25,116,125]. Diese besagen, dass unterhalb eines gewissen $j_{\min} < j_c$, die Gleichgewichtsverteilung der Keime m_j^0 (Gleichung (4-9)) bei der vorgegebenen Simulationstemperatur für alle Zeiten vorliegt, wodurch der Rechenaufwand verringert wird. Vereinfachend wird dabei davon ausgegangen, dass $m_1^0 = n$ ist. Die Dichte größerer Keime wird für $t = 0$ auf 0 gesetzt. Diese Anfangs- und Randbedingungen lauten somit:

$$m_j = \begin{cases} n & \forall t \quad j = 1 \\ n \exp(-\Delta G_j/(kT)) & \forall t \quad 1 < j < j_{\min} \\ 0 & t = 0 \quad j \geq j_{\min} \end{cases} \quad (4-20)$$

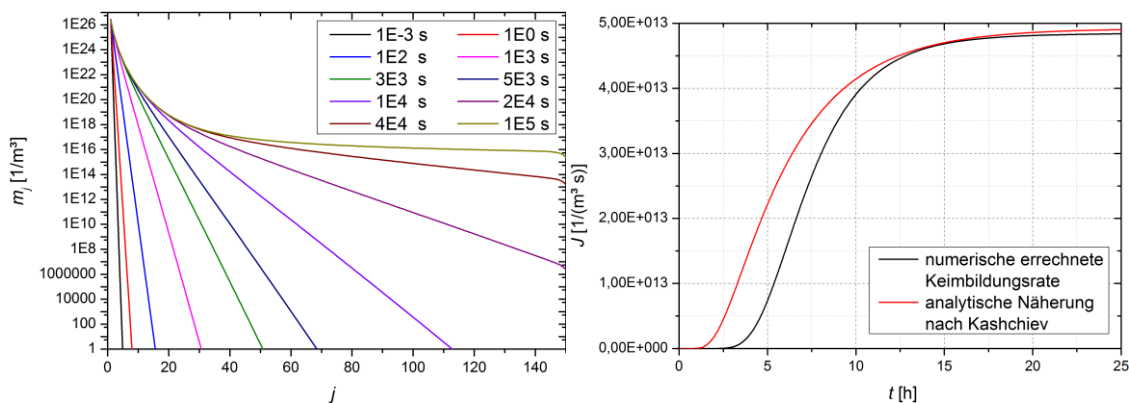


Abbildung 4-2: Keimverteilung bei der SPC von Silizium zu verschiedenen Zeitpunkten (links) und numerisch sowie analytisch berechnete Keimbildungsrate (rechts). Die Berechnungen wurden mit dem Parametersatz aus Tabelle 4-1 und den Bedingungen aus (4-20) für $t = 0$ durchgeführt.

Abbildung 4-2 zeigt die Entwicklung der Keimverteilung unter den vorgenannten Bedingungen zusammen mit der Keimbildungsrate (Fluss von j_c nach $j_c + 1$) und der analytischen Näherungslösung dafür nach Kashchiev. j_{\min} wurde in diesem Fall auf 2 und j_{\max} auf 150 gesetzt. Außerdem wurde zugelassen, dass die Dichte der Monomere sich zeitlich ändern kann, also nur für $t = 0$ die Gleichgewichtsverteilung vorliegt. Der verwendete Parametersatz ist in Tabelle 4-1 aufgelistet.

T [°C]	Δg^* [eV]	ν [Hz]	σ [mJ/cm ²]	Δg
600	3,2	3E14	215	wie in [126]

Tabelle 4-1: Gewählter kinetischer Parametersatz für die Betrachtungen in diesem Kapitel.

In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, wie sich die Verteilung hin zu größeren Keimen verschiebt. Bei den Kurven für die drei größten Zeiten erkennt man das Abknicken des Verlaufs für sehr große Keime, welches durch die Begrenzung auf ein j_{\max} hervorgerufen wird aber am Ergebnis im interessanten Bereich um $j_c = 43$ nichts ändert. Weiterhin sieht man, dass sich die Anzahldichte der Monomere über den gesamten betrachteten Zeitraum kaum ändert (Verringerung um ca. 20 % während sich die anderen Dichten um Größenordnungen ändern), sodass hier die Annahme einer zeitlich konstanten Dichte durchaus gerechtfertigt wäre. Die numerisch und analytisch ermittelten Keimbildungsraten zeigen den erwarteten Verlauf. Nach einer Anlaufphase, welche durch die Keimverzögerungszeit τ charakterisiert ist, stellt sich ein stationärer Wert ein. Während die stationären Werte sehr gut übereinstimmen, wird die Keimverzögerungszeit durch die Kashchiev-Lösung unterschätzt. Dieser Effekt ist abhängig von der Grenzflächenspannung σ und der freien Enthalpie der Phasen Δg . Die Aktivierungsenergie Δg^* hat dagegen kaum Einfluss [47].

Die Bedingungen (4-20) sind durchaus kritisch zu betrachten. Die Gleichgewichtsverteilung ist eine rein hypothetische Verteilung, welche im amorphen Material niemals vorliegen wird, da dieses „im Gleichgewicht“ nicht existiert sondern zur Umwandlung in die stabile Phase tendiert. Da die Verteilung deshalb für $j \rightarrow \infty$ divergiert, muss sie bei einer bestimmten Keimgröße abgebrochen werden, was in den o.g. Bedingungen bei $j_{\min} - 1$ geschieht. Zusätzlich verletzt die Näherung $m_1^0 = n$ im Allgemeinen die Teilchenzahlerhaltung (4-10). Wäre die freie Energie der Monomere Null und würde sie für größere Keime dann stark ansteigen, wäre der Fehler hier vernachlässigbar. Wie man jedoch an der Kapillargleichung (4-5) sieht, ist ΔG_1 in der CNT von Null verschieden. Dies ist unphysikalisch, da ein einatomiger Keim nicht von der amorphen Phase zu unterscheiden ist. Durch diesen Umstand wird die Monomerdichte in der Gleichgewichtsverteilung stark reduziert, was die Gesamtteilchendichte im simulierten System $\sum_{j=1}^{j_{\min}-1} j m_j$ und damit auch die durch die Simulation erhaltenen Keimbildungsraten verringert. Beispielsweise erhält man für das oben gezeigte Beispiel eine Teilchendichte im System von ca. $3E26$ 1/m³ während die reale Atomdichte in Silizium $n = 5E28$ 1/m³ beträgt.

Als Korrekturvorschlag findet man in der Literatur die sogenannte selbstkonsistente Variante der klassischen Keimbildungstheorie (SCCNT), welche meist auf übersättigte Gase angewendet wird [115,127,128]. Dabei wird von der freien Energie der Keime der Wert der Monomere abgezogen, was hier mit der Gleichung (4-5) auf

$$\begin{aligned}\Delta G_j^{\text{SCCNT}} &= \Delta G_j^{\text{CNT}} - \Delta G_1^{\text{CNT}} \\ &= (j-1)\Delta g + (36\pi)^{1/3}V^{2/3}(j^{2/3} - 1)\sigma\end{aligned}\quad (4-21)$$

führt. Dadurch ist die freie Energie der Monomere 0 aber auch alle darüber liegenden Energien werden um einen konstanten Wert verringert. Diese Korrektur ist willkürlich, gewährleistet jedoch eine in sich konsistente Behandlung des Problems. Genauso gut hätte man auch die Zählung bei $j = 0$ starten lassen ($\Delta G_0^{\text{CNT}} = 0$) und j als „Anzahl der zusätzlichen Atome im Keim“ definieren können. Für spezielle Systeme wurde mit dieser Variante eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Keimbildungsraten gefunden [129]. Beide Varianten dieser selbstkonsistenten Behandlung sind jedoch dahingehend nicht intuitiv, dass in der freien Energie für einen zweiatomigen Keim der Beitrag Δg nur noch einfach vorkommt obwohl dieser als Potentialunterschied pro Atom definiert ist. Als alternativer Ansatz soll deshalb an dieser Stelle der Einfachheit halber die CNT gemäß

$$\Delta G_j^{\text{mCNT}} = \begin{cases} 0 & j = 1 \\ \Delta G_j^{\text{CNT}} & j > 1 \end{cases} \quad (4-22)$$

modifiziert werden. Dies bedeutet, dass der Energieaufwand für die Bildung eines zweiatomigen Keimes aus der amorphen Matrix $\Delta G_2 - \Delta G_1$ doppelt so groß ist wie für die weitere Vergrößerung um je ein Atom.

Abbildung 4-3 zeigt die numerisch ermittelten Keimbildungsraten für die oben beschriebenen Ansätze der Keimenergie. Das System wurde nicht durch Randbedingungen beschränkt und nur für die Monomere Anfangsbedingungen gewählt, welche in der Legende zu finden sind. Zusätzlich sind die analytischen Näherungslösungen für die stationären Keimbildungsraten (Gleichung (4-16)) eingetragen.

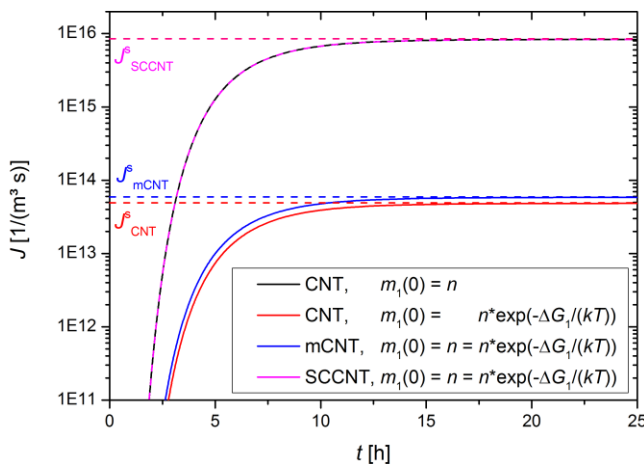


Abbildung 4-3: Vergleich numerischer Keimbildungsraten unter Verwendung des Parametersatzes aus Tabelle 4-1 für verschiedene Keimenergien ΔG_j und Anfangsbedingungen m_1^0 . Gestrichelt sind die analytischen Näherungslösungen für die stationäre Keimbildungsrate eingetragen.

Während die stationäre Keimbildungsrate aus der numerischen Lösung sehr empfindlich auf die Anfangsbedingungen und die Energieunterschiede sehr kleiner benachbarter Keime reagiert (insbesondere auf den Fluss von $j = 1$ zu 2), spielen diese Faktoren für die

analytische Näherungslösung keine Rolle. Diese hängt im Wesentlichen von der Energie des kritischen Keims ab, welcher deutlich größer ist als der strittige Bereich um $j = 1$. Insofern kann die analytische Näherungslösung als eine Art Kalibrierwert für die numerische Lösung im Unendlichen angesehen werden. Die rote Kurve in Abbildung 4-3 entspricht der klassischen Keimbildungstheorie mit einer Teilchendichte im System, welche deutlich kleiner als die Atomdichte in Silizium ist (Bedingungen (4-20) für $t = 0$). Fordert man dagegen diese als Anfangsbedingung für die Monomere (Bedingungen (4-19)), erhält man die schwarze Kurve. Allerdings stimmen nun die stationären Werte zwischen numerischer und analytischer Lösung nicht mehr überein, da die Gleichgewichtsmonomerdichte in der analytischen Lösung viel kleiner ist als bei der numerischen gefordert. Verwendet man jedoch die selbstkonsistente Formulierung der Keimenergie, stimmt die Siliziumteilchendichte mit der der Monomere aus der Gleichgewichtsverteilung überein, wodurch man auch einen passenden stationären Wert erhält (violette Kurve). Der Verlauf der Keimbildungsraten stimmt für die CNT (schwarz) und die SCCNT (violett) exakt überein, da sich bei beiden Varianten die Keimenergien nur um einen konstanten Betrag unterscheiden, welcher keinen Einfluss auf die Differenz benachbarter Energien und damit die Anlagerungs- und Abgaberaten hat. Bei der in dieser Arbeit vorgeschlagenen mCNT (blau) fallen die Keimbildungsraten deutlich niedriger aus als bei der SCCNT, da für den Fluss von $j = 1$ nach 2 mehr Energie aufgewendet werden muss. Auch diese Variante liefert einen korrekten stationären Wert.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die klassische Keimbildungstheorie nicht konsistent formuliert werden kann. Entweder existieren zu wenig Teilchen im Gesamtsystem oder die simulierten stationären Werte stimmen nicht mit den Erwartungen überein. Dagegen zeichnen sowohl die SCCNT als auch die mCNT ein konsistentes Gesamtbild der Situation allerdings mit stark unterschiedlichen Vorhersagen bezüglich der stationären Keimbildungsraten. Welcher der beiden Ansätze besser geeignet ist um die Realität anzunähern, kann nicht direkt entschieden werden, da man auf die mikroskopischen Keimenergien keinen Zugriff hat. Außerdem erlaubt der makroskopische Ansatz für ΔG_j keine Rückschlüsse auf die mikroskopischen Verhältnisse.

4.2. Keimwachstum

Um die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime $v = dr/dt$ zu bestimmen, fragt man zunächst nach der Änderung der Atomanzahl in Abhängigkeit des Keimradius. Mit Gleichung (4-4) gilt

$$dj = \frac{4\pi r^2}{V} dr = \frac{(36\pi)^{1/3} j^{2/3}}{V^{1/3}} dr. \quad (4-23)$$

Mit $dr = v dt$ folgt sofort

$$v = \frac{V^{1/3}}{(36\pi)^{1/3} j^{2/3}} \frac{dj}{dt}. \quad (4-24)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit ist also durch die Nettorate $dj = (\beta_j - \alpha_{j+1})dt$ bestimmt, mit der sich Atome an den Keim anlagern [130]. Unter Verwendung der Gleichungen (4-7) und des mittleren Atomabstandes $a = V^{1/3}$ folgt damit

$$v(j) = a\varphi v e^{-\frac{\Delta g^*}{kT}} \left(e^{-\frac{\Delta G_{j+1} - \Delta G_j}{2kT}} - e^{-\frac{\Delta G_{j+1} - \Delta G_j}{kT}} \right). \quad (4-25)$$

Kleine Keime wachsen damit deutlich langsamer als große Keime, da deren Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis klein ist und der Energiegewinn beim Wachsen damit kleiner ausfällt. Wie man an Gleichung (4-5) bzw. Abbildung 4-1 links erkennt, nähert sich $\Delta G_{j+1} - \Delta G_j$ für $j \gg 1$ dem Unterschied der freien Enthalpien der Phasen Δg , weshalb sich obige Gleichung zu

$$v(j \gg 1) = a\varphi v e^{-\frac{\Delta g^* + \Delta g/2}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta g}{kT}} \right) \quad (4-26)$$

vereinfacht. Gleichung (4-26) ist die Geschwindigkeit einer ebenen Phasenfront nach Jackson und Chalmers [131] oder Frenkel und Wilson, welche beispielsweise herangezogen werden kann, um epitaktisches Wachstum zu beschreiben.

4.3. Kristalliner Anteil

Um den mittleren Anteil der neuen Phase im System zu berechnen, sollen hier die grundlegenden Gedanken beschrieben und anhand der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov-Theorie [132–136] (JMAK-Theorie) skizziert werden. Eine konkrete Anpassung an die Messmethodik in dieser Arbeit wird in Abschnitt 5.2.2 erläutert.

Die Keimbildungsrate wird so wie in Abschnitt 4.1.1 definiert, was bedeutet, dass alle Keime, die den überkritischen Zustand erreichen, zur neuen Phase mit der gleichen Rate beitragen. Größere Keime schrumpfen auch nicht wieder in den unterkritischen Zustand. Auch die Wachstumsgeschwindigkeit wird als keimgrößenunabhängig angenommen. Betrachtet man die Keimbildung als statistischen Prozess, kann man den kristallinen Anteil über Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen analog zur Poisson-Verteilung herleiten [137]. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Punkt x zum Zeitpunkt t durch Keime überdeckt wird, die im Zeitintervall $t_i + \Delta t_i$ entstanden, ist $P^i(x, t) = J(x, t_i)V(x, t - t_i)\Delta t_i$. $V(x, t - t_i)$ beschreibt dabei das Volumen, von dem aus Keime innerhalb $t - t_i$ bis zum Punkt x wachsen können. Das Intervall Δt_i ist außerdem so klein gewählt, dass sich J und V währenddessen nicht wesentlich ändern und dass der Punkt x von höchstens einem neuen Keim überdeckt wird. Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Punkt während dieser Zeit nicht überdeckt wird

$$P_0^i(x, t) = 1 - J(x, t_i)V(x, t - t_i)\Delta t_i. \quad (4-27)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt durch keinen Keim aus irgendeinem Zeitintervall überdeckt wird, errechnet sich aus dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten

$$P_0(x, t) = \prod_i P_0^i(x, t)$$

$$= \exp \left(\sum_i \ln(1 - J(x, t_i) V(x, t - t_i) \Delta t_i) \right). \quad (4-28)$$

Für $\Delta t_i \rightarrow 0$ kann der Logarithmus in erster Näherung entwickelt und von der Summe zum Integral übergegangen werden:

$$\begin{aligned} P_0(x, t) &\cong \exp \left(- \sum_i J(x, t_i) V(x, t - t_i) \Delta t_i \right) \\ &\cong \exp \left(- \int_0^t J(x, \tau) V(x, t - \tau) d\tau \right) := \exp(-\lambda(x, t)). \end{aligned} \quad (4-29)$$

P_0 in der Form (4-29) entspricht der Wahrscheinlichkeit nach der Poisson-Verteilung mit dem Erwartungswert λ , dass kein Ereignis eintritt. Entsprechend erhält man für die Wahrscheinlichkeit, dass überhaupt ein Ereignis eintritt bzw. für den kristallinen Anteil X

$$P(x, t) = 1 - P_0(x, t) \equiv X(x, t). \quad (4-30)$$

Auf die JMAK-Form des kristallinen Anteils, kommt man, indem man von einem unendlichen Volumen und einer ortsunabhängigen Umwandlungswahrscheinlichkeit ausgeht. Es wird eine homogene Keimbildung und ein homogenes Wachstum vorausgesetzt, d. h. alle kinetischen Parameter sind an jedem Ort gleich. Außerdem wird die Keimbildungsrate als zeitunabhängig ($J(t) = J^s$) bzw. sprunghaft ansteigend ($J(t) = J_\theta$) vorausgesetzt. Auch die Wachstumsgeschwindigkeit ist konstant. Mit Gleichung (4-18) folgt damit die allgemeine Form

$$X(t) = 1 - \exp(-k_u(t - \tau_\theta)^u). \quad (4-31)$$

u ist dabei ein ganz- oder halbzahliger Dimensionsfaktor, der angibt welcher Art das Wachstum ist. k_u ist die zugehörige Konstante, die von der Keimbildungsrate und der Wachstumsgeschwindigkeit abhängt. Implizit wird dabei auch davon ausgegangen, dass die kritischen Keime selbst nicht wesentlich zur neuen Phase beitragen und ihr Wachstum von der Größe 0 startet. Für den Standardfall eines dreidimensionalen, kugelförmigen Wachstums ist $V(t - \tau) = \frac{4\pi}{3} v^3 (t - \tau)^3$. Damit folgt $u = 4$ und $k_4 = \frac{\pi}{3} J^s v^3 \equiv 1/t_c^4$, wobei t_c üblicherweise als charakteristische Kristallisationszeit bezeichnet wird. Verwendet man statt der konstanten Variante die Keimbildungsrate nach Kashchiv (4-15), erhält man für den Erwartungswert

$$\begin{aligned} \lambda(t) &= \frac{\pi}{3} J_s v^3 t_0^4 \left[\left(\frac{t}{t_0} \right)^4 - \frac{2}{3} \pi^2 \left(\frac{t}{t_0} \right)^3 + \frac{7}{30} \pi^4 \left(\frac{t}{t_0} \right)^2 \dots \right. \\ &\quad \left. - \frac{31}{630} \pi^6 \left(\frac{t}{t_0} \right) + \frac{127}{25200} \pi^8 + 48 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^8} e^{-\frac{n^2 t}{t_0}} \right]. \end{aligned} \quad (4-32)$$

In manchen Situationen ist es hilfreich, die mittlere Kristallitgröße nach erfolgter Kristallisation zu kennen. Um diese abzuschätzen, berechnet man die mittlere Kristallit- bzw. Keimdichte nach unendlicher Zeit $\bar{m}(t \rightarrow \infty) \equiv \bar{m}$. Diese ergibt sich, wenn man den noch nicht umgewandelten kristallinen Anteil mit der aktuellen Keimbildungsrate multipliziert und anschließend über alle Zeiten integriert:

$$\bar{m} = \int_0^\infty J(t)(1 - X(t)) dt. \quad (4-33)$$

Der mittlere Kristallitdurchmesser \bar{d} ergibt sich dann zu

$$\bar{d} = 1/\sqrt[3]{\bar{m}} = \left(\int_0^\infty J(t)(1 - X(t))dt \right)^{-1/3}. \quad (4-34)$$

Diese Gleichung ist im Allgemeinen nicht analytisch zu lösen. Für den Spezialfall der JMAK-Form, geht das Integral aber in die Gamma-Funktion über und man erhält:

$$\begin{aligned} \bar{d} &= \left(J^s \int_{\tau_\Theta}^\infty \exp\left(-\frac{\pi}{3} J^s v^3 (t - \tau_\Theta)^4\right) dt \right)^{-1/3} \\ &= \left(J^s t_c \int_{\tau_\Theta/t_c}^\infty \exp\left(-\left(t' - \frac{\tau_\Theta}{t_c}\right)^4\right) dt' \right)^{-1/3} \\ &= (J^s t_c \Gamma(5/4))^{-1/3} \\ &\approx 1,037 \sqrt[4]{v/J^s}. \end{aligned} \quad (4-35)$$

4.4. Kinetische Parameter

Aus den vorangegangenen Betrachtungen und unter den dort gemachten Annahmen erschließt sich, dass die Kinetik der Phasenumwandlung auf einige wenige Parameter zurückgeführt werden kann. Setzt man den Geometriefaktor $\varphi = 1$ und geht davon aus, dass das Atomvolumen von Silizium V und damit die Teilchenzahldichte $n = 1/V$ sowie der mittlere Atomabstand $a \approx V^{1/3}$ bekannt sind, müssen noch die mittlere Aktivierungsenergie Δg^* , der Enthalpieunterschied der einzelnen Phasen Δg , die Grenzflächenspannung σ und die Anlagerungsrate v bestimmt werden.

4.4.1. Arrhenius-Verhalten

Die vier vorgenannten Größen können aus Experimenten zur Kristallisation ermittelt werden, indem man die stationäre Keimbildungsrate J^s , die Keimverzögerungszeit τ und die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit v temperaturabhängig bestimmt und deren Arrhenius-Form nutzt⁶. Für den Unterschied der freien Enthalpien Δg ist zu beachten, dass dieser im Allgemeinen selbst temperaturabhängig ist.

Abbildung 4-4 zeigt dessen Verlauf für den Übergang von a-Si zu c-Si, wie er von Donovan et al. über dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) für durch Ionenimplantation hergestelltes a-Si bestimmt wurde. Man sieht, dass sich der Wert von Δg über den kompletten Temperaturbereich maximal um einen Faktor 2 ändert und damit nur sehr schwach temperaturabhängig ist. Die meisten Kristallisationsexperimente decken einen noch kleineren Bereich von wenigen 100 K ab, in dem der Unterschied in Δg noch kleiner ausfällt.

⁶ In der chemischen Kinetik lassen sich viele temperaturinduzierte Prozesse mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $K = Ae^{-E/(kT)}$ beschreiben. Aus der Darstellung von $\ln(K)$ über $1/(kT)$ kann somit über eine Geradenanpassung der Vorfaktor A sowie die Aktivierungsenergie E bestimmt werden.

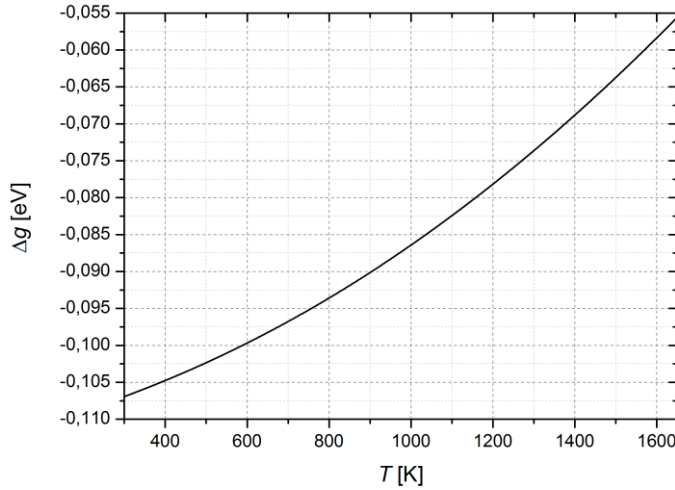


Abbildung 4-4: Unterschied der freien Enthalpien von c-Si zu a-Si aus Daten nach [98].

Aus den Gleichungen (4-6), (4-7), (4-16) und (4-17) folgen unmittelbar die Temperaturabhängigkeiten der Keimbildungsparameter

$$J^s \sim \frac{1}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{kT} - \frac{\Delta G_{j_c+1} + \Delta G_{j_c}}{2kT}\right)$$

$$\tau \sim \frac{T}{\Delta g^2} \exp\left(\frac{\Delta g^*}{kT} + \frac{\Delta G_{j_c+1} - \Delta G_{j_c}}{2kT}\right), \quad (4-36)$$

wobei τ nach der Kashchiv-Näherung definiert wurde. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann man sagen, dass $\Delta G_{j_c+1} \cong \Delta G_{j_c}$ gilt, da man sich auf dem Maximum der Kurve aus Abbildung 4-1 links befindet. Die Exponentialfunktionen in obiger Gleichung ändern sich üblicherweise beim Überschreiten eines Temperaturbereiches von wenigen 100 K um mehrere Größenordnungen, während sich die von T und Δg abhängigen Vorfaktoren nur um einige Prozent ändern. Man kann (4-36) deshalb schreiben als

$$J^s \sim \exp\left(-\frac{\Delta g^* + \Delta G_c}{kT}\right) := \exp\left(-\frac{E_{J^s}}{kT}\right)$$

$$\tau \sim \exp\left(\frac{\Delta g^*}{kT}\right) := \exp\left(\frac{E_\tau}{kT}\right). \quad (4-37)$$

Für die Phasengeschwindigkeit v muss zur Parameterextraktion vom keimgrößen-unabhängigen Wert ausgegangen werden (Gleichung (4-26)). Auf diese Näherung des makroskopischen Wachstums wird weiter unten in diesem Kapitel noch detailliert eingegangen. Zusätzlich nutzt man aus, dass sich der Faktor $(1 - e^{\Delta g/kT})$ über die betrachteten Temperaturintervalle nur um einige Prozent ändert, während die Phasengeschwindigkeit selbst mehrere Größenordnungen überstreichen kann. Als Temperaturabhängigkeit kann deshalb

$$v \sim \exp\left(-\frac{\Delta g^* + \Delta g/2}{kT}\right) := \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad (4-38)$$

angenommen werden. Aus den experimentell zugänglichen Werten E_{J^s} , E_τ und E_v können somit theoretisch Δg^* , ΔG_c und Δg bestimmt werden. Die Grenzflächenenergie σ erhält man dann aus der kritischen Keimenergie ΔG_c .

Tabelle 4-2 zeigt eine Übersicht gemessener Parameter aus der Literatur, die auf Grundlage der CNT ermittelt wurden. Zusätzlich ist auch die Herstellungsart des amorphen Siliziums

angegeben, da diese die Kinetik des Materials maßgeblich beeinflusst. Neben der Amorphisation von Wafern durch IA oder per LPCVD hergestellten multikristallinen Schichten, wurde auch EBE oder PECVD zur Erzeugung des Ausgangsmaterials benutzt. Bei der Angabe der Aktivierungsenergie für die Keimverzögerungszeit ist zu beachten, dass der Großteil der Autoren zur Interpretation der Ergebnisse den sprunghaften Anstieg der Keimbildung J_0 verwendete und lediglich Köster und Iverson et al. im Sinne der Rate nach Kashchiv auswertete. Wie bereits in 4.1.2 erwähnt, spielt dies für die stationäre Keimbildungsrate keine Rolle, hat jedoch Einfluss auf die Definition der Keimverzögerungszeit. Da diese aber in beiden Fällen ein Zeitmaß für das Eintreten einer signifikanten Keimbildung ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Temperaturabhängigkeiten dieser gleich sind, während der Absolutwert durchaus variieren kann.

Autor		Herstellung	Vorgang	T [°C]	E_v [eV]	E_{J_s} [eV]	E_τ [eV]
Köster	[26]	EBE	SPC	550-700	2,9	4,9	*3,2
Tao	[31]	EBE	SPC	600-680	*2,5	*5,4	2,9
		PECVD			*2,5	*4,4	2,6
Iverson	[130]	LPCVD+IA	SPC	580-640	3,3	5,1	2,7
Masaki	[138]	PECVD	SPC	550-650	3,1	5,1	/
Zellama	[35]	EBE [139]	SPC/SPE	520-600	*3,1	4,9	/
Olson	[41]	EBE	SPC	650-1150	2,7	7,9	/
			SPE	500-1000			
Bauer	[42]	EBE	SPE	500-650	2,8	/	/
Olson	[41]	100-Wafer IA	SPE	470-1350	2,8	/	/
Lietoila	[140]	100-Wafer IA	SPE	475-575	2,9	/	/
Csepregi	[141]	100-Wafer IA	SPE	500-550	2,4	/	/
Donovan	[98]	100-Wafer IA	SPE	540-700	2,2	/	/

Tabelle 4-2: Literaturwerte für die Anstiege der Arrhenius-Abhängigkeiten kinetischer Parameter bei der Festphasenkristallisation von Silizium. Mit „“ markierte Werte sind in den Quellen nicht explizit genannt, wurden aber aus den gezeigten Messdaten ermittelt.*

Der überwiegende Teil der Arbeiten beschreibt Experimente im Temperaturbereich von 500...700 °C. Allein von Olson et al. wurden Messungen bei deutlich höheren Temperaturen vorgenommen. Einige der Arbeiten untersuchten die spontane Kristallisation, wobei die meisten neben der Wachstumsgeschwindigkeit nur die Keimbildungsrate auswerteten. Olson et al. schlossen eine messbare Keimverzögerungszeit sogar aus. Die anderen Arbeiten untersuchten lediglich die Festphasenepitaxie, weshalb nur die Wachstumsgeschwindigkeit ausgewertet werden konnte. Bei einigen Arbeiten wurden die gezeigten Messwerte nicht quantitativ ausgewertet. Die dafür angegebenen Werte wurden durch eigene Anpassungen an die gezeigten Messwerte erhalten und sind mit einem „*“ markiert. Betrachtet man die angegebenen Energien, stellt man fest, dass E_{J_s} immer größer ist als E_τ . Dies ist konsistent mit der CNT da daraus ein positiver Wert für die Energie des kritischen Keims ΔG_c folgt. Üblicherweise liegt dieser Wert bei ca. 2 eV [142,143]. Vergleicht man jedoch die Werte E_τ und E_v miteinander, ist zu erkennen, dass hier starke

Inkonsistenzen mit der Theorie wie sie oben hergeleitet wurde entstehen. Iverson et al. finden einen größeren Anstieg für das Wachstum als für die Keimverzögerungszeit. Dies wäre nach obiger Betrachtung unphysikalisch, da damit Δg positiv und somit die amorphe Phase gegenüber der Kristallinen energetisch bevorzugt wäre, was die Autoren auch selbst anmerken. Bei Köster und dem von Tao et al. untersuchten EBE-Material ist E_v zwar kleiner als E_τ aber die Differenz ist deutlich größer, als es durch das Δg gemessen von Donovan et al. (siehe Abbildung 4-4) und anderen Autoren [25,144,145] zu erwarten wäre. Geht man bei Olson et al. und Zellama et al. von einem üblichen Energiewert des kritischen Keims von 2 eV aus, erhält man auch hier viel zu große Werte für Δg . Lediglich die Werte für das PECVD-Material von Tao et al. korrelieren gut miteinander. Offenbar ist also der Wachstumsmechanismus nicht uneingeschränkt auf die gleichen kinetischen Prozesse wie bei der Keimbildung zurückzuführen, obwohl viele Autoren dies so behandeln [130,138,146,147].

Autor		Herstellung	Vorgang	T [°C]	A_v [m/s]	A_{js} [m ⁻³ s ⁻¹]
Köster	[26]	EBE	SPC	550-700	*1E6	*3E41
Iverson	[130]	LPCVD+IA	SPC	580-640	*2E8	*2E43
Masaki	[138]	PECVD	SPC	550-650	*2E7	*2E42
Zellama	[35]	EBE [139]	SPC/SPE	520-600	*2E8	*2E41
Olson	[41]	EBE	SPE	500-1000	2E6	/
Bauer	[42]	EBE	SPE	500-650	*7E8	/
Olson	[41]	100-Wafer IA	SPE	470-1350	4E6	/
Lietoila	[140]	100-Wafer IA	SPE	475-575	*5E7	/
Csepregi	[141]	100-Wafer IA	SPE	500-550	*1E3	/
Donovan	[98]	100-Wafer IA	SPE	540-700	2E4	/

Tabelle 4-3: Literaturwerte für die Vorfaktoren der Arrhenius-Abhängigkeiten kinetischer Parameter bei der Festphasenkristallisation von Silizium. Mit „*“ markierte Werte sind in den Quellen nicht explizit genannt, wurden aber aus den gezeigten Messdaten ermittelt.

Um die Kinetik komplett zu beschreiben, sind außerdem noch Kenntnisse über die Anlauffrequenz ν aus (4-7) und (4-26) nötig. Diese kann aus den Vorfaktoren der Arrhenius-Form bzw. aus dem y-Achsenabschnitt des entsprechenden linearen Fits gewonnen werden. Die Vorfaktoren ergeben sich zu

$$\begin{aligned}
 A_v &= \nu V^{1/3} \\
 A_{js} &= 2V^{-2/3} \varphi \nu \sqrt{\frac{\sigma}{kT}} \\
 A_\tau &= \frac{16kTV^{2/3}\sigma}{\pi^2 \Delta g^2 \varphi \nu},
 \end{aligned} \tag{4-39}$$

wobei auch hier die Keimverzögerungszeit nach Kashchiv definiert wurde. Während in der Literatur die ermittelten kinetischen Größen fast immer auf den Anstieg ihrer Arrhenius-Abhängigkeit untersucht werden, wird der Vorfaktor sehr selten explizit erwähnt. Speziell für die Keimverzögerungszeit wird, wie oben schon erwähnt, fast nie ein kinetisches Modell angesetzt, weshalb sie in der weiteren Literaturanalyse vernachlässigt werden soll. Tabelle

4-3 zeigt eine Zusammenstellung der ermittelten Vorfaktoren. Zunächst soll A_v betrachtet werden, da die Datenlage hier besser ist. Die ermittelten Werte überstreichen einen Bereich von 5 Größenordnungen, was somit auch für die Anlauffrequenzen ν gilt. Laut [131] sollte ν in der Größenordnung der atomaren Schwingungsfrequenz im Gitter, also der Einstein- bzw. Debye-Frequenz, liegen. Mit der Schallgeschwindigkeit $c_s = 2200$ m/s und dem mittleren Atomabstand $a \approx V^{1/3} = 0,27$ nm für Silizium ergibt sich somit [148] $\nu_G = \frac{c_s}{2a} \cong 1\text{E}12$ Hz und damit ein Vorfaktor im Bereich von $1\text{E}3$ m/s. Andere Autoren gehen von einer diffusionsgetriebenen Phasenumwandlung aus und verknüpfen die Raten (4-7) und damit auch die Geschwindigkeiten (4-26) mit dem effektiven Selbstdiffusionskoeffizienten [149,150]⁷ in Silizium durch $\alpha_j, \beta_j \propto \frac{6D}{a^2} = \frac{6}{a^2} D_0 e^{-E_D/kT}$. Teilweise wird dabei die Aktivierungsenergie für die Diffusion E_D mit der für den Platzwechsel Δg^* gleichgesetzt [116], teilweise auch noch korrigiert [151]. Nichtsdestotrotz bedeutet das für die Größenordnung der Anlauffrequenz mit den Daten aus [152] $\nu_D \cong 1\text{E}18$ Hz, was 6 Größenordnungen über der Debye-Frequenz liegt. Die in Tabelle 4-3 gezeigten Geschwindigkeits-Vorfaktoren decken den damit festgelegten Bereich von $1\text{E}3 \dots 1\text{E}9$ m/s fast komplett ab.

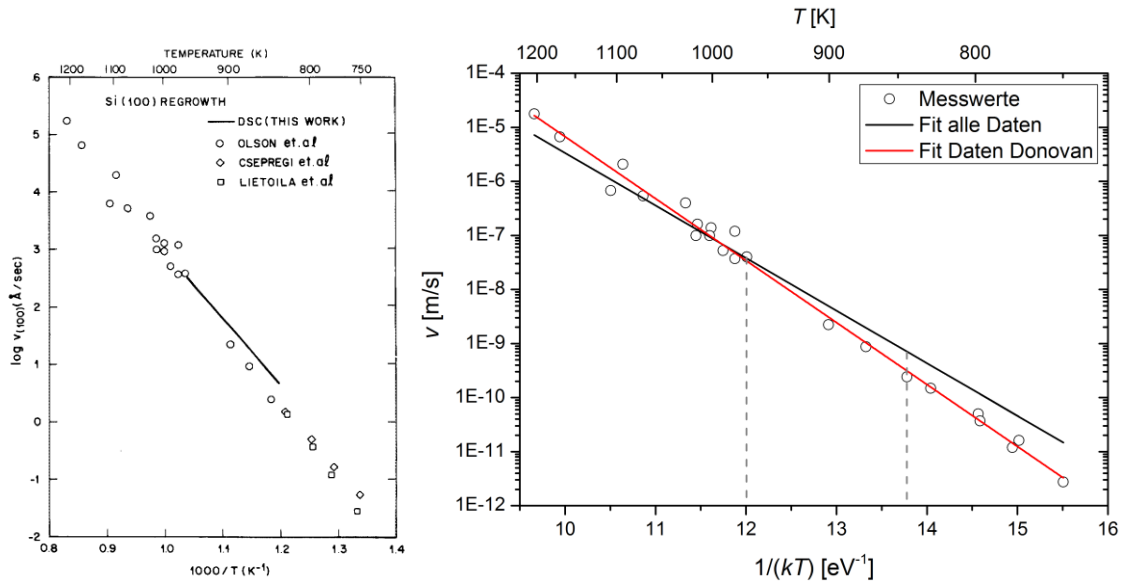


Abbildung 4-5: Wachstumsgeschwindigkeiten bei der SPE von $\langle 100 \rangle$ -orientiertem Silizium.

Originalabbildung aus [98] (links) und Fit aller gezeigten Daten zusammen mit dem Originalfit (rechts).

Gestrichelt ist der Mess- bzw. Anpassungsbereich der Daten von Donovan et al. dargestellt.

Wie problematisch die Bestimmung solcher Parameter anhand des Arrhenius-Verhalten sein kann, soll anhand eines Beispiels gezeigt werden. Abbildung 4-5 links zeigt die von Donovan et al. gemessenen Wachstumsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen für einen amorphisierten $\langle 100 \rangle$ -orientierten Silizium-Wafer [98]. Außerdem sind die Ergebnisse verschiedener anderer Gruppen dargestellt, welche sich scheinbar gut in die Arrheniusform der Daten einfügen. Die von Donovan et al. angegebene Funktion für die

⁷ Dieser setzt sich aus der Summe der Diffusionskoeffizienten von Fehlstellen und Zwischengitteratomen zusammen, kann aber im relevanten Temperaturbereich wieder als Arrhenius-Funktion genähert werden.

Phasengeschwindigkeit nach dem Anpassen an seine Messdaten lautet $v = 1,8E4 \cdot \exp(-2,24 \text{ eV}/(kT)) \text{ m/s}$. In der gleichen Abbildung rechts wurde die Anpassung an alle Messdaten zusammen mit der von Donovan et al. dargestellt. Die so erhaltene Funktion lautet aber $2,0E6 \cdot \exp(-2,64 \text{ eV}/(kT)) \text{ m/s}$. Die geringfügig höhere Steigung der Anpassung an alle Messdaten hat also eine Vergrößerung des Vorfaktors von 2 Größenordnungen zur Folge. Umgerechnet auf die Anlagerungsfrequenz erhält man für den Fit nach Donovan et al. $\nu \approx 7E13 \text{ Hz}$. Beim Fit aller Daten erhält man dagegen $\nu \approx 7E15 \text{ Hz}$. Letztendlich muss man also schlussfolgern, dass immer die Gesamtheit der ermittelten kinetischen Parameter zusammen mit dem für sie gültigen Temperaturbereich betrachtet werden muss, um aussagekräftige Informationen zu erhalten. Ein Vergleich isolierter Parameter, wie man ihn im Großteil der erwähnten Arbeiten findet, ist nur bedingt sinnvoll.

Als nächstes soll der Vorfaktor der stationären Keimbildungsrate betrachtet werden. Tabelle 4-3 ist zu entnehmen, dass hier die Schwankung etwas geringer ausfällt, wobei aber die Datenlage auch deutlich schlechter ist. Wie man den Gleichungen (4-39) entnehmen kann, sollte aus diesem Vorfaktor die gleiche Anlauffrequenz zu errechnen sein, wie aus der Wachstumsgeschwindigkeit. Man stellt jedoch übereinstimmend für alle gezeigten Parametersätze fest, dass der aus A_{js} errechnete Wert in jedem Fall einige Größenordnungen unter dem Wert liegt, welcher aus A_v ermittelt wurde. Zusammen mit der oben beschriebenen Inkonsistenz bei den Aktivierungsenergien ist diese Diskrepanz ein weiteres Indiz dafür, dass der durch die CNT beschriebene mikroskopische Umwandlungsmechanismus nicht uneingeschränkt auch für das makroskopische Wachstum gilt.

4.4.2. Modell zur Parameterextraktion

Spinella et al. [25] gehören zu den wenigen Autoren, die die SPC von Silizium ganzheitlich untersuchten. Auch sie stießen auf die oben genannten Ungereimtheiten indem sie feststellten, dass sich deren per TEM gemessenen Korngrößenverteilungen nicht durch die CNT erklären lassen. Während die CNT einen schnellen Abfall der Korndichte auf 0 hin zu großen Radien in einem sehr schmalen Radiusintervall vorhersagt, konnten sie eine eher exponentielle Abnahme feststellen, mit einem messbaren Mengenanteil auch bei verhältnismäßig großen Radien. Selbst unter Verwendung eines Modells von Shi et al. [153] für die Keimbildung, welches keinerlei Annahmen über die Form der freien Enthalpie ΔG_j benötigt, ließen sich diese Messwerte nicht konsistent erklären. Zwar konnte die Form der Kurven, wie auch schon von Kumomi et al. [142] reproduziert werden, die erhaltenen Parameter würden aber zu sehr hohen kritischen Keimgrößen (einige nm) führen. Außerdem erhielt man eine sehr flache Form der freien Enthalpie in der kritischen Region, welche stark von der Kapillaritäts-Näherung (4-5) abweiche und somit Zweifel an der Plausibilität der Theorie weckt.

Die Erklärung für den offensichtlichen Unterschied zwischen mikroskopischem und makroskopischem Wachstumsverhalten ist vermutlich in der atomaren Struktur der Phasengrenzfläche zu suchen. Nach Spinella et al. [25] sollte ein idealer Keim von $\{111\}$ -Flächen begrenzt sein, da diese energetisch die günstigste Konfiguration darstellen. Außerdem ist bekannt, dass die Wachstumsgeschwindigkeit bei der SPE von Silizium stark kristallorientierungsabhängig und für die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen am geringsten ist [12,141,154,155]. Viele Autoren konnten jedoch sowohl in als auch ex situ zeigen, dass das Wachstum kristallinen Siliziums immer mit einer hohen Dichte an Zwillingskorngrenzen einhergeht [156–160], wobei diese maßgeblichen Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeit haben [156]. Lediglich kleinste Bereiche (< 1 nm) entstehen ideal defektfrei. Ein Grund dafür könnten die Dichteunterschiede (ca. 5 %) zwischen der amorphen Matrix und dem kristallinen Keim sein. Diese würden innere Spannungen und damit eine Erhöhung der Keimenergie durch einen elastischen Term hervorrufen [99]. Die Zwillingsbildung kann an dieser Stelle energetisch günstiger sein. Man kann also vermuten, dass sich ein Keim im Anfangsstadium direkt nach seiner Bildung sehr langsam vergrößert bis es zur Bildung von Defekten kommt und sich das Wachstum stark beschleunigt. Spinella et al. [25] entwickelten daraufhin ein einfaches CNT-basiertes Zweistufen-Modell, bei dem sich ab einer bestimmten Keimgröße j_T die kinetischen Parameter sprunghaft ändern. Ausgehend von der Shneidman-Näherung für die Keimbildungsrate (4-14) wird die Inkubationszeit $t_{inc}(j)$ in zwei Anteile aufgeteilt, die jeweils mit einer mikroskopischen und einer makroskopischen Wachstumsgeschwindigkeit skalieren. Beim Anpassen dieses Modells an die experimentellen Daten konnten sie ihre Messkurven sehr gut nachbilden und erhielten für beide Geschwindigkeiten ein Arrhenius-Verhalten mit leicht unterschiedlichen Aktivierungsenergien und einem Unterschied im Vorfaktor von ca. $1E2$ m/s. Die Aktivierungsenergie für die mikroskopische Wachstumsgeschwindigkeit stimmte dabei interessanterweise mit der überein, welche für das Erreichen der charakteristischen Zeit $J_S(t, j_T) = J^s/e$ (ähnlich der Keimverzögerungszeit) gefunden wurde. Das Modell gewährleistet also, dass für die Keimbildung der gleiche mikroskopische Prozess verantwortlich ist, wie für das (mikroskopische) Wachstum, so wie es auch durch die CNT beschrieben wird und wie es sich auch in den Aktivierungsenergien von τ und ν (Gleichung (4-37) und (4-38)) widerspiegelt⁸. Der Unterschied im Vorfaktor der Geschwindigkeiten scheint plausibel, wenn man sich die Erklärungsmodelle für die orientierungsabhängige Wachstumsgeschwindigkeit betrachtet. Nach Csepregi et al. [141] findet das Wachstum der kristallinen Phase in Form von $\{111\}$ -Terrassen entlang von $\langle 110 \rangle$ -Kanten statt. Die Wachstumsgeschwindigkeit skaliert also mit der Dichte solcher Kanten projiziert auf die jeweilige Kristallorientierung, was sich letztendlich in einer Änderung des Vorfaktors äußert.

Das vorgenannte Modell eignet sich also anscheinend sehr gut um die Wachstumskinetik bei der SPC zu beschreiben. Leider benötigt es aber fünf bis sechs physikalische

⁸ Es ist zu beachten, dass die konkreten Formen für ν und τ nicht mit denen des Modells von Spinella et al. übereinstimmen. Der inhaltliche Zusammenhang ist aber derselbe.

Anpassungsparameter, was es nur bei einer ausreichend guten Datenlage anwendbar macht⁹. Deshalb wurde mit dem oben beschriebenen Modell, welches lediglich drei Parameter (ν , J^s und τ) benötigt, weitergearbeitet. Da jedoch für die mikroskopischen Prozesse wie die Keimbildung und das erste Wachstum andere Prozesse verantwortlich sind als für das makroskopische Wachstum, sollen die Aktivierungsenergien und Anlagerungsraten dafür als unabhängig voneinander aufgefasst werden. Die Parameter, welche aus der Wachstumsgeschwindigkeit extrahiert wurden, erhalten den Index „ ν “. Die Parameter welche aus τ und J^s ermittelt werden erhalten keinen Index. Sie sollten annähernd gleich sein, da beide Größen theoretisch von der mikroskopischen Keimbildung bestimmt werden. Ähnlich wie das Zwei-Stufen-Modell von Spinella et al. ist dies nur eine sehr grobe Näherung des Gesamtvorgangs und berücksichtigt keine konkrete Änderung der amorph-kristallin-Grenzfläche. Die ermittelten Parameter sind damit effektive Werte, wobei speziell bei den aus ν erhaltenen Parametern über alle erfassten Kristallorientierungen und -größen gemittelt wird. Aufgrund der nunmehr vorzunehmenden Unterscheidung in Δg_ν^* und Δg^* kann aus dem Anstieg der Geschwindigkeit nicht mehr ohne weiteres auf Δg geschlossen werden. Diese Größe lässt sich aber recht gut messen und wird daher mit den temperaturabhängigen Werten aus [98] als bekannt voraus gesetzt.

Wachstumsgeschwindigkeit	stat. Keimbildungsrate	Keimverzögerungszeit
$E_\nu = \Delta g_\nu^* + \frac{\Delta g}{2}$	$E_{J^s} = \Delta g^* + \Delta G_c$	$E_\tau = \Delta g^*$
$A_\nu = a\nu_\nu$	$A_{J^s} = \frac{2\phi\nu\sqrt{\sigma}}{a^2\sqrt{kT}}$	$A_\tau = \frac{16kTa^2\sigma}{\pi^2\Delta g^2\phi\nu}$

Tabelle 4-4: Zusammenfassung der kinetischen Größen, welche aus den Arrheniusdarstellungen der Kristallisationsparameter ermittelt werden können.

In Tabelle 4-4 sind zusammenfassend alle Größen dargestellt, die aus den Exponenten E_x und den Vorfaktoren A_x der Arrhenius-Darstellungen ermittelt werden können. Dabei wird für die Temperaturen in den Vorfaktoren ein mittlerer Wert des jeweiligen Messbereiches gewählt. Da es für die Bestimmung der Anlauffrequenzen auf Größenordnungen ankommt, macht man dabei keinen großen Fehler. In Kapitel 4.1.3 wurde die Möglichkeit diskutiert verschiedene Ansätze für die Keimenergie ΔG_j zu verwenden, wobei sowohl die mCNT als auch die SCCNT in sich konsistent sind. Durch die Annahme, die mikroskopische Keimbildung vom makroskopischen Wachstum zu entkoppeln (ν unabhängig von ΔG_j für große j), kann lediglich durch den Anstieg der stationären Keimbildungsrate eine Aussage über ΔG_j getroffen werden. Bei gegebenem Δg hängen die Keimenergien nur von der Grenzflächenspannung ab. Es ist somit möglich für beide theoretischen Ansätze ein σ zu finden, welches das gemessene ΔG_c beschreibt, wobei die nötige Grenzflächenspannung für die mCNT einige Prozent niedriger ausfällt als für die SCCNT. In den Vorfaktoren und damit bei der Bestimmung von ν macht sich dieser geringe Unterschied der beiden Werte

⁹ Spinella et al. hatten durch die TEM-Analyse sowohl auf die Keimdichte und deren Größenverteilung als auch auf den kristallinen Anteil Zugriff. Der Parametersatz musste also gleichzeitig alle diese Kurven korrekt beschreiben, was die Anpassung recht sicher machte.

für die Grenzflächenenergie kaum bemerkbar, da diese, wie oben beschrieben, mit deutlich größeren Unsicherheiten behaftet sind. Es soll sich in dieser Arbeit auf die mCNT festgelegt werden, da die damit erhaltenen Parameter am wenigsten von der CNT abweichen und dadurch mit dem Großteil der Literatur vergleichbar sein sollten. Die Grenzflächenspannung ergibt sich somit aus der kritischen Keimenergie (Gleichungen (4-5) und (4-6)) zu

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{3\Delta G_j \Delta g^2}{16V^2\pi}}. \quad (4-40)$$

Tabelle 4-5 zeigt eine Zusammenfassung aller so aus der Literatur ermittelten kinetischen Parameter. Man sieht, dass von den ursprünglich ausgewerteten 10 Quellen nur bei zweien die SPC von Silizium ganzheitlich untersucht wurde (Köster und Iverson et al.). Die mikroskopischen und makroskopischen Aktivierungsenergien unterscheiden sich nur leicht, wobei Δg^* fast immer größer oder gleich Δg_v^* ist. Lediglich bei Iverson et al. verhält es sich umgekehrt, was schon in Abschnitt 4.4.1 diskutiert wurde. Eine viel deutlichere Differenz stellt sich bei den Anlagerungsfrequenzen heraus. Hier ist offensichtlich, dass Keimbildung und Wachstum nicht über den gleichen Prozess erklärt werden können. Die Grenzflächenspannungen liegen in einem Bereich um 220 mJ/cm². Die auftretenden Schwankungen ändern die stationäre Keimbildungsrate um mehrere Größenordnungen, was aber durch die Aktivierungsenergien und die stark unterschiedlichen Anlagerungsfrequenzen ausgeglichen wird. Legt man die ermittelten Grenzflächenspannungen zugrunde, ergeben sich für die kritischen Keime ca. 40...60 Atome bzw. rund 1 nm Durchmesser. Auch die kritischen Keimenergien stimmen im Mittel mit modellunabhängigen Messungen [142,143] überein.

Es sein an dieser Stelle noch angemerkt, dass innerhalb der recherchierten Literaturstellen lediglich Köster [26] und Iverson et al. [130] eine ganzheitliche Untersuchung der SPC von Silizium im Rahmen der CNT darlegen. Von allen anderen Autoren werden bestimmte Teilaspekte vernachlässigt. Während bei Iverson et al schon Inkonsistenzen bei den gemessenen Aktivierungsenergien auftreten, sind die Anlagerungsfrequenzen, welche sich bei Köster aus dem Vorfaktor der Keimverzögerungszeit und der stationären Keimbildungsrate ergeben, um ca. 2 Größenordnungen verschieden. Obwohl natürlich der Fehler bei der Bestimmung dieser Werte anhand der gezeigten Messungen sehr groß ist (siehe obiges Beispiel, Abbildung 4-5), zeigt dies doch, dass trotz 40-jähriger Forschungsgeschichte zu diesem Thema noch grundsätzlicher Klärungsbedarf bei der Beschreibung der Festphasenumwandlung von Silizium besteht.

Autor		Herstellung	Vorgang	T [°C]	Δg^* [eV]	ΔG_c [eV]	σ [mJ/m ²]	ν [Hz]
Köster	[26]	EBE	SPC	550-700	3,2	1,7	204	3E12
Tao	[31]	EBE PECVD	SPC	600-680	2,9 2,6	2,5 1,8	231 207	/ /
Iverson	[130]	LPCVD+IA	SPC	580-640	2,7	2,4	239	2E16
Masaki	[138]	PECVD	SPC	550-650	/	/	/	2E13
Zellama	[35]	EBE [139]	SPC+SPE	520-600	/	/	/	2E12
Autor		Herstellung	Vorgang	T [°C]	Δg_v^* [eV]			ν_v [Hz]
Köster	[26]	EBE	SPC	550-700	3,0			5E15
Tao	[31]	EBE PECVD	SPC	600-680	2,5 2,6			/ /
Iverson	[130]	LPCVD+IA	SPC	580-640	3,3			7E17
Masaki	[138]	PECVD	SPC	550-650	3,2			8E16
Zellama	[35]	EBE [139]	SPC/SPE	520-600	3,2			8E17
Olson	[41]	EBE	SPC SPE	650-1150 500-1000	2,8 2,8			/ 9E15
Bauer	[42]	EBE	SPE	500-650	2,9			3E18
Olson	[41]	100-Wafer IA	SPE	470-1350	2,8			1E16
Lietoila	[140]	100-Wafer IA	SPE	475-575	2,9			2E17
Csepregi	[141]	100-Wafer IA	SPE	500-550	2,4			5E13
Donovan	[98]	100-Wafer IA	SPE	540-700	2,3			7E13

Tabelle 4-5: Zusammenfassung der kinetischen Parameter, die aus den in Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 dargestellten Werten errechnet wurden.

5. Untersuchung der Kristallisationskinetik bei hohen Temperaturen

Im Folgenden sollen anhand der vorgestellten modifizierten CNT und eines abgewandelten JMAK-Formalismus die relevanten Parameter zur Charakterisierung der Kristallisation untersucht werden, wie sie in Kapitel 4.4 beschrieben sind. Um verlässliche Aussagen bezüglich der kinetischen Parameter bei hohen Temperaturen zu erhalten, wurden zeitlich konstante Temperaturen durch eine zeitliche Änderung der Laserleistung erzeugt. Hierfür wurde ein Schichtsystem auf das Silizium aufgebracht, welches eine von der Phasenumwandlung unabhängige Laserheizung ermöglicht. Aus dem gemessenen TRR-Signal während der Kristallisation wurde dann der zeitabhängige kristalline Anteil bestimmt und die kinetischen Parameter extrahiert. Im letzten Abschnitt 5.3 wird die Möglichkeit der Festphasenepitaxie bei Diodenlaserbestrahlung evaluiert.

5.1. Erzeugung konstant hoher Temperaturen

Wie in Kapitel 3 bereits erläutert wurde, hängt das Aufheizverhalten der Siliziumschicht bei Laserbestrahlung, bedingt durch die optischen Parameter, stark von dessen Phase ab. Insbesondere liefert die Simulation unmittelbar während der Phasenumwandlung keine aussagekräftigen Informationen zum Temperaturverlauf. Um Messungen der Phasenumwandlung bei konstanten Temperaturen realisieren zu können, muss der Heizprozess deshalb indirekt erfolgen, weshalb eine dünne absorbierende Metallschicht vor der Bestrahlung auf das Silizium aufgebracht wurde und das Silizium nur durch Wärmeleitung seine Temperaturerhöhung erfuhr.

5.1.1. Verwendetes Materialsystem

Als Material zur Herstellung der absorbierenden Schicht bietet sich Molybdän an. Es ist für seine gute Anwendbarkeit in Hochtemperaturprozessen bekannt [161] und hat einen Schmelzpunkt von 2617 °C [162], welcher deutlich über dem von Silizium liegt. Wenn sich das Material während der Bestrahlung nicht anderweitig verändert, sollte es somit möglich sein, die TRR-Messungen und Temperaturberechnungen anhand der messbaren Silizium-Schmelze zu verifizieren. Da Molybdän zu den refraktären Metallen gehört, ist es bei Raumtemperatur außerordentlich inert, was die Handhabung und Lagerung der Schichten vereinfacht. Auch besitzt Molybdän eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit [95], was einen geringen Temperaturunterschied zwischen Metall und Silizium gewährleistet und die Temperatur lateral homogenisiert. Zusätzlich sind die optischen Parameter von Molybdän auch bei hohen Temperaturen bekannt und gewährleisten eine vollständige Absorption der nicht reflektierten Laserstrahlung selbst bei dünnen Schichten unter 100 nm [163,164]. Molybdän besitzt eine für Metalle geringe Wärmeausdehnung ($5 \cdot 10^{-6}$ 1/K), weshalb in Verbindung mit Silizium ($3 \cdot 10^{-6}$ 1/K) die mechanischen Spannungen beim Erwärmen klein gehalten werden [165]. Ein weiterer Vorteil von Molybdän ist, dass es durch ein Bad in heißer Salpetersäure leicht von den Schichten entfernt werden konnte. Alle anderen

Komponenten der Probe werden dabei nicht angegriffen, sodass das Silizium nach dem Ätzvorgang untersucht werden kann. Beim direkten Kontakt zwischen heißem Molybdän und Silizium kann sich ein Silizid bilden, dessen Schmelztemperatur am eutektischen Punkt auf knapp unter T_{cl} fallen kann [166]. Außerdem ist beim Kontakt zwischen Silizium und Metallen metallinduzierte Kristallisation möglich, wobei Molybdän aber relativ inaktiv hinsichtlich dieses Effekts ist [167]. Nichtsdestotrotz wurde zwischen Silizium und Molybdän eine 50 nm dicke SiO_2 -Schicht durch PECVD aufgebracht, welche beide Effekte verhindern sollte.

Abbildung 5-1 zeigt einen bestrahlten Bereich einer mit Si, SiO_2 und Mo beschichteten Probe nach der Bestrahlung. Die Bestrahlungsleistung war so gewählt, dass das Silizium durch SPC kristallisierte. Eine Schmelze wurde nicht erreicht. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich oberhalb des bestrahlten Bereiches weiße Niederschläge bildeten, welche vermutlich auf Molybdäntrioxid zurückzuführen sind [168].

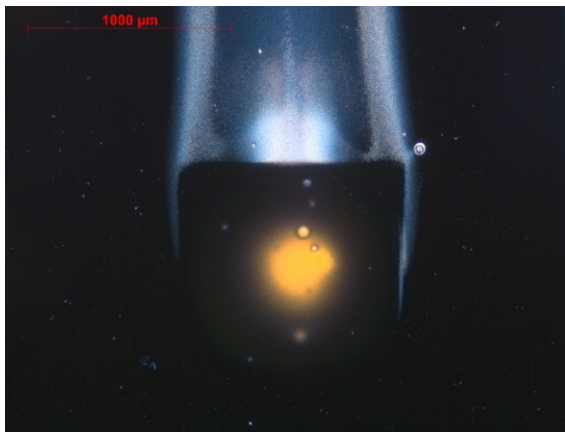


Abbildung 5-1: Bestrahlter Bereich einer Probe mit Mo auf Si/ SiO_2 . Das Bild zeigt eine Überlagerung aus Dunkelfeld und Durchlichtaufnahme im Lichtmikroskop.

Durch das verbrannte Molybdän ist im Durchlichtbild im Zentrum schon das kristalline Silizium zu erkennen. Um eine Oxidation während der Bestrahlung zu verhindern wurde auf das Molybdän noch eine SiO_2 -Schicht deponiert. Es wurden Experimente mit verschiedenen SiO_2 -Schichten und Dicken gemacht: 10 nm (ALD) sowie 10 nm, 30 nm, 50 nm und 100 nm (PECVD). Außerdem wurden verschiedene Molybdän-Schichten getestet. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes werden Mo-Dünnschichten üblicherweise durch Magnetron-Sputtern hergestellt [169]. Diese Depositionsmethode wurde in Verbindung mit zwei verschiedenen Sputter-Targets (kommerziell erhältliches Target mit hoher Reinheit; altes Mo-Abdeckblech für Vakuumanlagen) auch in dieser Arbeit verwendet. Zusätzlich wurden Mo-Schichten aber auch durch Elektronenstrahlverdampfen von kleinen Stücken hochreinen Mo-Blechs hergestellt. Für das kommerzielle Sputter-Target gibt der Hersteller eine Reinheit von >99,95 % an. Das andere Target und das verdampfte Mo-Blech wurden durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) charakterisiert. Das Target enthielt dabei einen hohen Wolfram-Anteil (0,5 wt%) und auch relativ viel Sauerstoff und Kohlenstoff während das Blech für den EBE-Prozess deutlich reiner war.

Es zeigte sich, dass bei 50 nm PECVD- SiO_2 oder mehr und dem durch EBE hergestelltem Molybdän nach der Diodenlaserbestrahlung im Lichtmikroskop keine Veränderung der

Schicht mehr auszumachen war. Die gesputterten Mo-Schichten dagegen zeigten unabhängig von der SiO₂-Dicke immer Zerstörungserscheinungen, welche vermutlich auf den hohen Anteil von Sputtergas (Argon) in den Schichten zurückzuführen sind, der bei der plötzlichen Erwärmung explosionsartig die Schichten verlässt. Als Deckschicht wurden daher 50 nm PECVD-SiO₂ verwendet. Das komplette Probenschema ist in Abbildung 5-2 zu sehen.

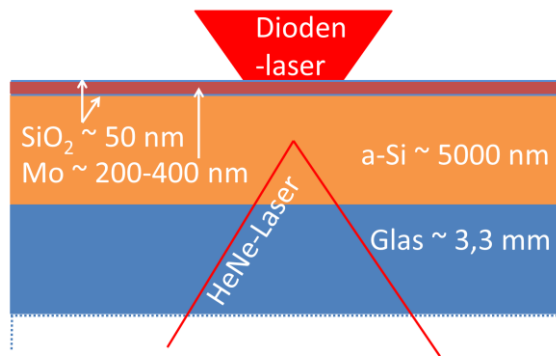


Abbildung 5-2: Schichtaufbau zur Messung der SPC bei der Diodenlaserbestrahlung.

Trotz der im Mikroskop nicht sichtbaren Veränderung des Systems Mo (EBE) / SiO₂ (PECVD) wurde durch die Messung der Vorderseitenreflexion vor und nach der Bestrahlung eine leichte Änderung der optischen Schichteigenschaften festgestellt, da die Reflektivität nach der Bestrahlung um einige Prozent erhöht war. Auch dickere SiO₂-Schichten oder ersatzweise getestete per ALD hergestellte Al₂O₃-Schichten führten zum selben Effekt, weshalb eine Eindiffusion von Sauerstoff von außen als Ursache ausgeschlossen werden kann. Bei Testproben, bei denen nur Mo und danach SiO₂ direkt auf das Glas deponiert wurden, trat der Effekt auch auf und konnte auch von der Probenrückseite her gemessen werden. Es liegt also die Vermutung nahe, dass sich das Molybdän während der Bestrahlung noch leicht verändert. Es wurden thermische Vorbehandlungen der Proben durchgeführt um das Material zu stabilisieren. Wasserstoff aus den PECVD-Schichten könnte somit ausgetrieben werden und sonstige Formierungsprozesse im Material stattfinden. Die Temperatur wurde dabei nicht höher als 600 °C gewählt um keine Kristallisation im Silizium hervorzurufen. Temperzeiten von einigen Minuten bis hin zu mehreren Stunden wurden getestet. Bei Temperversuchen an Atmosphäre zeigten sich ab ca. 400 °C Heizertemperatur Schichtzerstörungen in Form kleiner Bläschen, die vermutlich auf die Ausdiffusion von Wasserstoff aus dem SiO₂ zurückzuführen sind. Beim Tempern im Vakuum blieben die Schichten dagegen unverändert. Einen merklichen Effekt auf die Stabilisierung des Materialsystems hatten die Temperversuche jedoch nicht. Ein stabileres Materialsystem als das oben Beschriebene wurde somit nicht gefunden und deshalb mit diesem weiter gearbeitet.

5.1.2. Temperaturberechnungen, Reproduzierbarkeit und Homogenität

Das Modell für die Simulation der erzeugten Temperaturen wurde bereits in Kapitel 3 ausführlich vorgestellt. Um korrekte Absolutwerte zu erhalten, sind neben den thermischen Glasparametern die optischen Konstanten der SiO₂-Deckschicht und des Molybdäns

maßgeblich. Die darunter liegenden Schichten spielen durch die hohe Lichtabsorption im Molybdän keine Rolle mehr, was auch insbesondere auf das Silizium unabhängig seiner Phase zutrifft. Auch die thermischen Parameter der Schichten spielen wie schon in Kapitel 3 beschrieben kaum eine Rolle. Die optischen Konstanten von SiO_2 sind gut bekannt [170–172], wurden aber auch durch Ellipsometriemessungen nochmals verifiziert. Zudem kann die Temperaturabhängigkeit im Rahmen des Modells vernachlässigt werden [171,172]. Auch Molybdän ist ein schon lange gut untersuchtes Material. Durch den häufigen Einsatz in vielen Hochtemperaturprozessen findet man auch ausreichend Angaben zu den optischen Konstanten bei hohen Temperaturen [163,164,173]. Die Raumtemperaturwerte der optischen Konstanten wurden durch Ellipsometrie bestimmt. Alle verwendeten Parameter finden sich im Anhang.

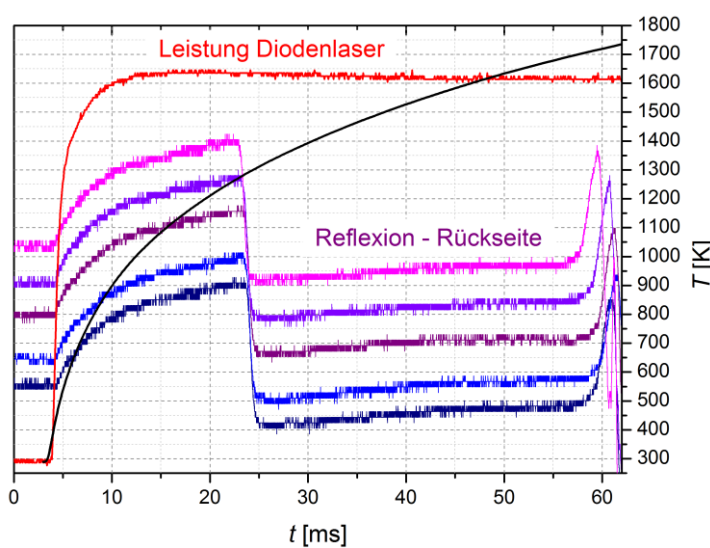


Abbildung 5-3: Gemessene Reflexionskurven (gegeneinander verschoben) im Vergleich zum berechneten Temperaturverlauf an der Oberseite im Bestrahlungszentrum. Zusätzlich ist der vermessene Leistungsanstieg des Diodenlasers gezeigt. Bei 0 s erhält der Laser vom Computer den vorgegebenen Spannungswert.

Abbildung 5-3 zeigt den berechneten Temperaturverlauf im Zentrum der bestrahlten Oberfläche für das beschriebene Materialsystem zusammen mit fünf gemessenen Reflexionskurven (gegeneinander verschoben) für eine konstante Leistungsdichte von $2,3 \text{ kW/cm}^2$. Die einzelnen Reflexionsmessungen waren möglichst weit über die komplette Probe verteilt und zeigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Messungen an. Insbesondere der Zeitpunkt der Festphasenumwandlung lässt sich sehr gut reproduzieren, während die Schmelzpunkte um 2...3 ms variieren. Die Reproduzierbarkeit gegenüber der Bestrahlung einer reinen a-Si-Schicht auf Glas wurde damit deutlich gesteigert, da die SiO_2 -Schicht eine höhere Homogenität aufweist und sich leichte Schwankungen auch nicht so stark in der absorbierten Leistung niederschlagen (keine Absorption im SiO_2). Um die reale Temperatur möglichst genau zu berechnen, musste außerdem der genaue zeitliche Verlauf der Leistungskurve mit einbezogen werden. Hierfür wurde mit einer Photodiode in Verbindung mit einem passenden Interferenzfilter eine Streulichtmessung an einer aufgerauten Glasplatte durchgeführt. Die gemessene und in die Simulation übertragene Leistungskurve ist auch in Abbildung 5-3 dargestellt. Man erkennt, dass die Leistung erst nach 3 ms beginnt anzusteigen, ein Maximum bei ca. 15 ms erreicht und sich erst dann einem stationären Wert annähert. Wie man sieht, konnte unter Berücksichtigung dieser Kurve der Schmelzzeitpunkt sehr genau berechnet werden. Auch die bereits in Kapitel 3

diskutierte hypothetische Transformationstemperatur für die SPC von 1320 K stimmt sehr gut mit dem Experiment überein. Der durch die konstante Leistung hervorgerufene stetige Temperaturanstieg verdeutlicht nochmals die Notwendigkeit einer angepassten Leistungskurve um konstante Temperaturen zu erzeugen. Im Gegensatz zur Simulation direkter Bestrahlungen von Siliziumschichten sind nun keine Knicke oder andere Charakteristika im Temperaturanstieg zu sehen, da Phasenumwandlungen im Silizium hierfür keine Rolle mehr spielen.

Es bleibt zu erwähnen, dass alle in Abbildung 5-3 gezeigten Reflexionskurven kurz nach dem Schmelzanstieg wieder stark abfallen, was auf eine Zerstörung des Schichtsystems zurückzuführen ist. Dieser Effekt wird vermutlich durch die mechanischen Spannungen verursacht, die durch die unterschiedlichen elastoplastischen Eigenschaften der Einzelschichten und die hohen Temperaturgradienten entstehen. Bei längeren Bestrahlungsdauern mit entsprechend niedrigeren Leistungen war diese Zerstörung sogar vor dem Auftreten der Si-Schmelze zu beobachten, weshalb die Güte der Temperaturberechnung nur für Zeiten unterhalb von 60 ms verifiziert werden konnte. Da aber für reine a-Si-Schichten auf Glas bei langen Bestrahlungen von mehreren hundert Millisekunden ähnlich gute Übereinstimmungen zwischen Experiment und Simulation beobachtet wurden wie bei kurzen Bestrahlungen (siehe Abbildung 3-8), kann davon ausgegangen werden, dass die Simulation auch bei diesem Schichtsystem für lange Zeiten korrekte Werte liefert. Der Temperaturverlauf wird bei längeren Bestrahlungen hauptsächlich durch die thermischen Parameter des Substrates bestimmt, welche sich zwischen beiden Probenkonfigurationen nicht unterscheiden.

Abbildung 5-4 zeigt die berechnete örtliche Verteilung der Temperatur an der Probenoberfläche nach verschiedenen Bestrahlungsdauern. Es sind jeweils zehn Isothermen in 10-K-Schritten ausgehend von der Maximaltemperatur eingezeichnet. Der zentral gelegene Kreis verdeutlicht die durch den rückseitigen Diagnostiklaser lateral erfasste Fläche bei optimaler Justage. Nach 10 ms und einer Temperaturerhöhung des bestrahlten Bereiches von ca. 600 K erreicht man noch auf einer Fläche von ca. 0,2 mm² eine Temperaturschwankung < 10 K. Mit zunehmender Temperaturdifferenz zwischen bestrahltem und nicht bestrahltem Gebiet verkleinert sich diese Fläche, bis sie schließlich bei Temperaturen um den Schmelzpunkt von Silizium nur noch ca. 0,015 mm² beträgt. Bei den für die SPC-Messungen relevanten Temperatur- und Zeitverhältnissen (siehe Abschnitt 5.1.3) beträgt diese Fläche mindestens ca. 0,03 mm². Der vom HeNe-Laser erfasste Bereich hat dagegen nur eine Fläche von ca. 0,006 mm², weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die erhaltenen Messkurven einer klar definierten Temperatur zuzuordnen sind und sich nicht mehrere Kurven überlagern¹⁰. Nichtsdestotrotz wurde für die Angabe von Temperaturwerten immer der über den Messfleck integrierte Wert verwendet.

¹⁰ Der für die Berechnung verwendete Spotdurchmesser des Diagnostiklasers berücksichtigt, dass der Laser unter ca. 50° auf die Probe trifft. Eigentlich ist der Spot in y-Richtung ca. 35 % kleiner als angegeben.

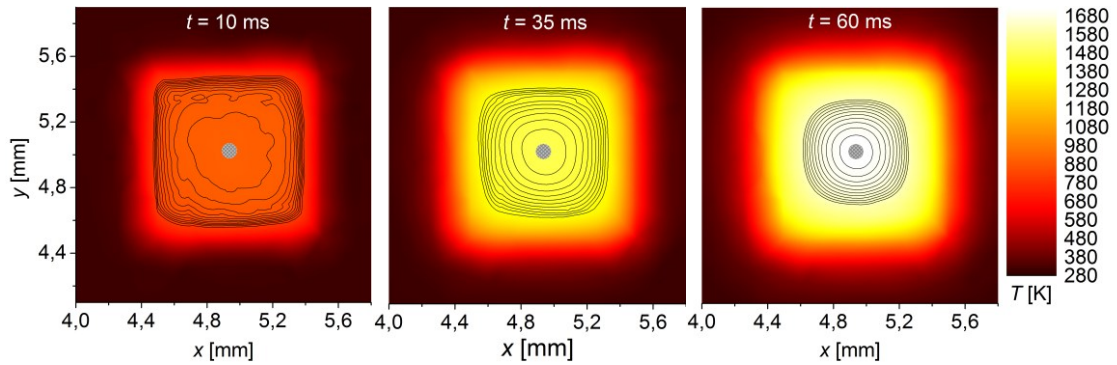


Abbildung 5-4: Temperaturverteilung an der Probenoberfläche zu verschiedenen Zeitpunkten für die in Abbildung 5-3 gezeigte Bestrahlung. Die schwarzen Linien sind Isothermen, welche in 10 K-Schritten ausgehend von der Maximaltemperatur bis 100 K unter die Maximaltemperatur eingezeichnet sind. Die graue Scheibe im Zentrum des Flecks markiert den durch den rückseitigen HeNe-Laser erfassten Bereich.

Um die laterale Homogenität der durch den Laser hervorgerufenen SPC zu überprüfen, wurde der Puls inmitten des SPC-Vorgangs abgebrochen. Nach dem Abätzen der Molybdän-Schicht war im Lichtmikroskop danach ein kristalliner Bereich von ca. 200 μm Durchmesser zu sehen. Auch durch noch frühere Abbruchzeiten war es nicht möglich, lateral kleinere Bereiche zu erzeugen. Für eine Quantifizierung der Homogenität wurde an besagtem Fleck eine orts aufgelöste Raman-Messung mit einer Anregungswellenlänge von 488 nm durchgeführt. Ein typisches Spektrum einer solchen Messung ist in Abbildung 5-5 links zu sehen.

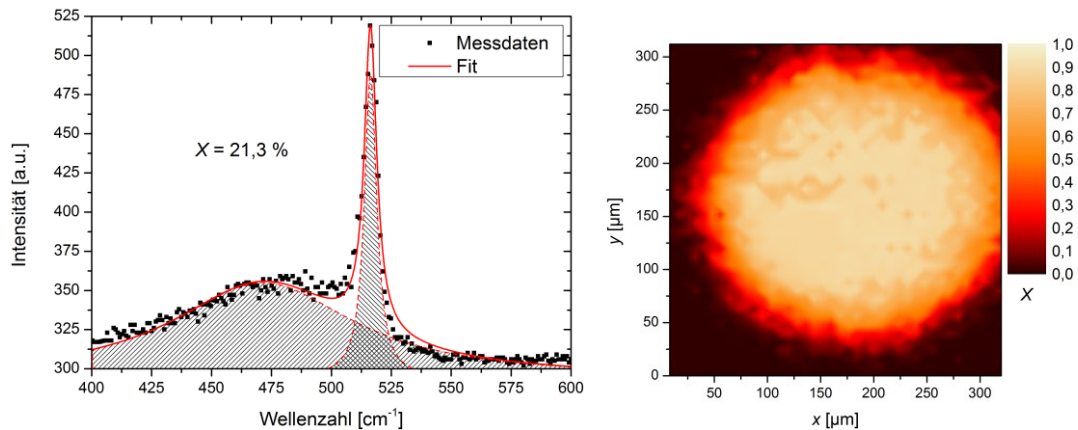


Abbildung 5-5: Kristalliner Anteil eines bestrahlten Bereiches vermessen durch Raman-Spektroskopie. Die linke Abbildung zeigt ein typisches Spektrum und die Anpassungsfunktion. Im rechten Bild ist der kristalline Anteil X über dem Ort aufgetragen.

Ideales, einkristallines Silizium zeigt eine scharfe Bande bei 521 cm^{-1} . Die genaue Position und Form der Bande hängt von verschiedenen Faktoren wie Temperatur, mechanischer Spannung und Kristallitgröße ab. Ideal amorphes Material dagegen liefert eine breite Bande bei ca. 480 cm^{-1} , deren genaue Position und Form auch materialabhängig ist [174–177]. Die Spektren wurden durch Superposition zweier Lorentz-Kurven angepasst. Der kristalline Anteil X kann dann aus der Fläche unter der kristallinen Bande A_c und der amorphen Bande A_a gemäß

$$X = \frac{A_c}{A_c + 0,8 \cdot A_a} \quad (5-1)$$

abgeschätzt werden. Der Faktor 0,8 im Nenner von (5-1) berücksichtigt den geringeren Streuquerschnitt des amorphen Materials [176]. Abbildung 5-5 rechts zeigt den so erhaltenen kristallinen Bereich. Innerhalb eines Radius von ca. 180 µm zeigt sich eine Kristallinität von knapp 90 %. Die Kristallinität < 100 % kann durch die noch nicht vollständig erfolgte Kristallisation oder aber auch durch Korngrenzen und Kristalldefekte entstehen. Die Größe des teilkristallinen Bereiches stimmt gut mit den lichtmikroskopischen Beobachtungen überein. Da kleinere Flecken nicht erzeugt werden konnten, sollte der Diagnostiklaser immer einen homogen kristallinen Bereich erfassen.

5.1.3. Konstruktion der Leistungskurve für eine konstante Temperatur

Mit Hilfe des vorgestellten Schichtsystems sollte es möglich sein, ein vom Zustand des Siliziums unabhängige Leistungskurve zu finden, welche im vermessenen Bereich eine konstante Temperatur gewährleistet.

Ausgehend von den Temperatursimulationen wurde eine solche, theoretische Leistungskurve bestimmt. Ziel dabei war es, möglichst schnell auf die Zieltemperatur zu heizen, um den Fehler bei der Interpretation des zeitabhängigen kristallinen Anteils durch die Aufwärmphase zu minimieren. Anschließend muss die eingestrahlte Intensität stark abnehmen und lediglich den Wärmeabfluss durch das Substrat kompensieren. Das Steuerprogramm des Lasers wurde dahingehend modifiziert, dass über eine Wertetabelle ein diskreter Leistungsverlauf vorgegeben werden konnte. Zwischen den einzelnen Punkten wurde mit einer Samplerate von 2,5 samples/ms interpoliert. Da die Leistung des Diodenlasers mit einer endlichen Geschwindigkeit ansteigt (siehe Abbildung 5-3) und erst bei ca. 15 ms ihr Maximum erreicht, wurde erst ab 16 ms ein Leistungsabfall angenommen um reproduzierbare Verhältnisse zu erreichen. Durch die Simulation stellte sich heraus, dass kurz nach diesem Zeitpunkt die Leistungskurve extrem steil abfallen muss, um ein Überspringen der Temperatur zu verhindern. Im Experiment konnte die Elektronik des Diodenlasers diesem vorgegebenen Leistungsprofil aber nicht folgen, was eine Modellierung erschwerte. Aus diesem Grund wurde zwischen 16 ms und 25 ms der schnellstmögliche Abfall der Intensität durch Bestrahlung einer Streuscheibe vermessen und in das Simulationsprogramm integriert. Erst für größere Zeiten wurde die Kurve anschließend künstlich modelliert, da ab hier simulierte und tatsächliche Leistungskurve übereinstimmen.

Um die Konstanz der erhaltenen Temperaturen experimentell zu überprüfen, wurden Proben mit obigem Schichtsystem bei Leistungen knapp unterhalb der Kristallisationsschwelle des Siliziums bestrahlt und das TRR-Signal aufgenommen. Bei einer konstanten Temperatur und einem stabilen Materialsystem sollte sich nach der Aufwärmphase eine konstante Reflexion einstellen.

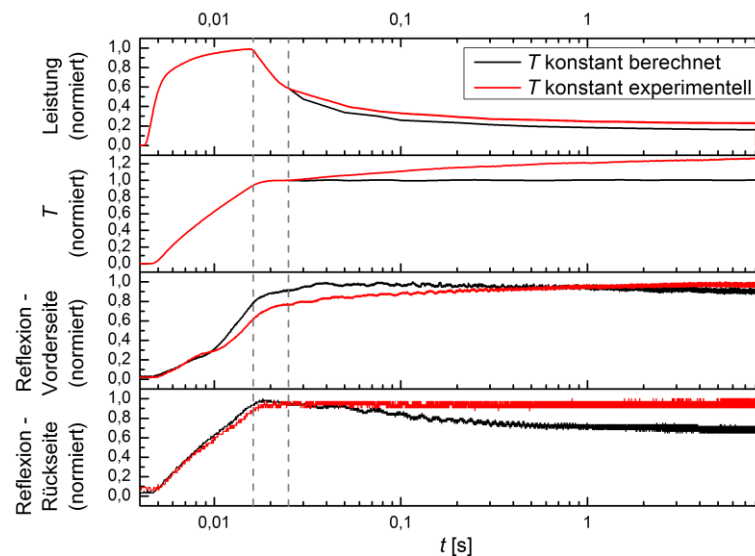


Abbildung 5-6: Leistung, Temperatur sowie vorder- und rückseitige TRR-Kurven für zwei verschieden konstruierte Leistungskurven. Die Leistungskurven wurden durch die Bestrahlung einer Streuscheibe gemessen. Die Temperatur wurde im Zentrum der Oberfläche integriert über den Messfleck des Diagnostiklasers berechnet. Die TRR-Kurven wurden für identische Leistungen knapp unterhalb der Kristallisationsschwelle von Silizium aufgenommen. Die beiden gestrichelten Linien markieren die Zeitspanne, während der der maximale Leistungsabfall des Lasers genutzt wurde. Man beachte die logarithmische Zeitskala.

Hierbei traten deutliche Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment auf, was in Abbildung 5-6 dargestellt ist. Alle schwarzen Kurven wurden mit der Leistungskurve aufgenommen bzw. berechnet, welche im Simulationsprogramm nach 16 ms eine konstante Temperatur bis zu 8 s lang lieferte. Die Leistung musste dafür innerhalb der ersten 10 ms nach Erreichen des Temperaturmaximums um 40 % abfallen. Nach 8 s betrug sie lediglich noch 16 % des ursprünglichen Wertes. Messungen mit dieser Leistungskurve zeigten im TRR-Signal allerdings keine konstanten Signale. Die Vorderseitenreflexion stieg erst allmählich von 20 ms bis ca. 100 ms an, um danach wieder leicht abzufallen. Die Rückseitenreflexion zeigte einen konstanten Abfall ausgehend von 20 ms. Ausgehend von dieser berechneten Leistungskurve, wurde durch mehrere Versuche im Experiment eine Leistungskurve konstruiert, welche eine konstante Rückseitenreflexion gewährleistet. Da die Messung der SPC später von der Rückseite aus erfolgen soll, ist diese Kurve maßgeblich für die nötige Leistungsvariation. Zudem wird die so gemessene Reflektivität hauptsächlich durch die Siliziumschicht beeinflusst, von der man sicher sein kann, dass sie sich bis kurz vor den Festphasenübergang nicht verändert. Die in Kapitel 3.4 angesprochene Relaxation des Materials hat einen nicht messbaren Einfluss auf das Reflexionsvermögen, da sich hier lediglich der Extinktionskoeffizient verringert. Wie Abbildung 5-6 zu entnehmen ist, sind für eine konstante Rückseitenreflexion vor allem bei späteren Zeiten bis zu 8 % mehr Leistung nötig als errechnet. Die Annahme dieser Leistungskurve im Simulationsprogramm würde zu einem Temperaturanstieg von bis zu 20 % nach 8 s führen, was bei den später relevanten Temperaturen ca. 200 K bedeutet. Die Vorderseitenreflexion

nimmt nun kontinuierlich zu während die Rückseitenreflexion auf einem konstanten Niveau bis zum Abschalten des Lasers verweilt.

Aufgrund dieser Diskrepanz wurden nochmals alle experimentell kritischen Parameter überprüft: die Leistungskalibration des Diodenlasers, die Fokusgröße und Lage der Diagnostiklaser und die korrekte Ausgabe der vorgegebenen Leistungskurve. Die gefundenen minimalen Abweichungen konnten die Diskrepanz nicht erklären. Des Weiteren wurde die Simulation dahingehend überprüft, ob durch Änderung der Materialparameter mit der experimentellen Leistungskurve eine konstante Temperatur zu errechnen ist. Die einzigen dafür in Frage kommenden Faktoren sind die thermischen Parameter des Glases sowie die optischen Konstanten des Molybdäns. Um den errechneten Temperaturanstieg zu kompensieren, müsste die Wärmeleitfähigkeit des Glases mehr als verdoppelt oder deren Anstieg mit der Temperatur vervierfacht werden. Dies wäre zum einen mit der Literatur nicht überein zu bringen und zum anderen ließen sich dadurch auch keine SPC- oder Schmelzzeitpunkte von Silizium korrekt berechnen, wie es in den Kapiteln 3.4 und 5.1.2 vorgestellt wurde. Auch eine generelle Erhöhung des komplexen Brechungsindex von Molybdän, welche nötig wäre um einen konstanten Temperaturverlauf zu erzielen, würde mit der Literatur nicht übereinstimmen und auch die im vorigen Kapitel gezeigten Phasenumwandlungspunkte könnten nicht einmal ansatzweise reproduziert werden.

Die einzig mögliche Erklärung für dieses Verhalten liegt demnach in einer Änderung der Reflektivität des absorbierenden Schichtsystems mit der Zeit. Geht man davon aus, dass im Fall der experimentell ermittelten Leistungskurve eine konstante Temperatur vorherrscht, ist zu erkennen, dass sich die Reflektivität für die 633 nm des HeNe-Lasers unter ca. 50° Einfallswinkel um bis zu 25 % erhöht. Obwohl dieses Verhalten natürlich nicht eins zu eins auf den senkrecht bei 808 nm einstrahlenden Diodenlaser zu übertragen ist, liegt die Vermutung nahe, dass sich auch hier die Reflektivität erhöht. Bereits im Kapitel 5.1.1 wurde angesprochen, dass sich vermutlich während der Bestrahlung das Molybdän leicht verändert. Es ist also naheliegend dies als Ursache der Reflexionserhöhung zu betrachten. Die optischen Konstanten des Molybdäns wurden bei Raumtemperatur mit Ellipsometrie bestimmt. Dabei fielen sowohl der Real- als auch der Imaginärteil deutlich niedriger aus als in der Literatur [67] angegeben ($n_{\text{Lit}} = 3,6$ und $n_{\text{mess}} = 3$ sowie $k_{\text{Lit}} = 3,3$ und $k_{\text{mess}} = 2,6$). Das errechnete Reflexionsvermögen unter Verwendung der Literaturwerte liegt dabei, auch bei hohen Temperaturen, ca. 20 % höher und könnte somit den abweichenden Temperaturverlauf erklären. Die gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen SPC- und Schmelzzeitpunkte für dieses Schichtsystem sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Messungen nur für kurze Zeiten < 60 ms durchgeführt werden konnten, bei denen sich das Materialsystem erst wenig verändert hatte. Nichtsdestotrotz stimmen für die theoretische und experimentelle Leistungskurve die berechneten Temperaturen und gemessenen TRR-Signale innerhalb der ersten 25 ms nach Pulsanfang exakt überein, da erst ab hier die Leistungskurve geändert wurde, und sind zwischen 20 ms und 25 ms gleich konstant (siehe Abbildung 5-6).

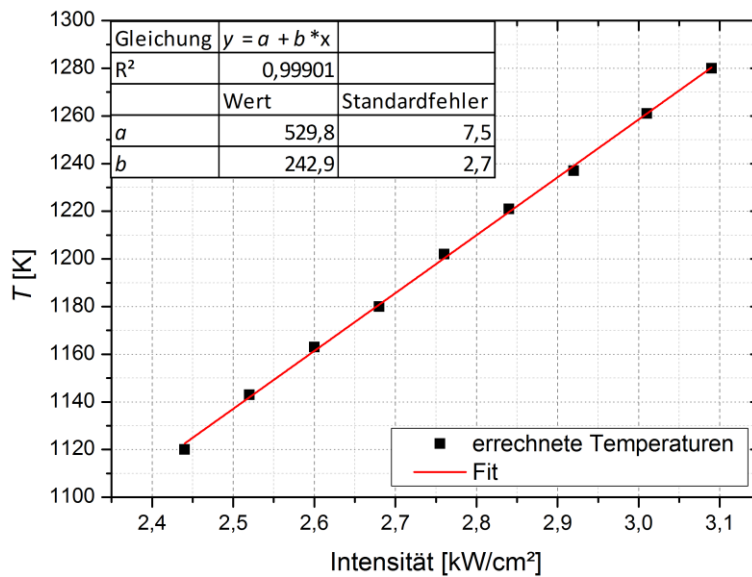


Abbildung 5-7: Errechnete Temperatur in Abhängigkeit der maximalen Laserintensität für die konstruierte Leistungskurve.

Es wurde deshalb mit der experimentell ermittelten Leistungskurve gearbeitet und für alle Berechnungen davon ausgegangen, dass die Temperatur zum Zeitpunkt 25 ms für alle weiteren Zeiten gehalten wurde. Eine Aussage über evtl. Temperaturschwankungen kann somit nur über die Rückseitenreflexion erfolgen, welche für die angegebene Leistungskurve um maximal 3 % variierte. Unter Verwendung der theoretisch ermittelten Leistungskurve wurden Temperatursimulationen für verschiedene maximale Laserleistungen durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass im relevanten Leistungsbereich der zeitliche Temperaturverlauf unabhängig von der Laserleistung war und nur mehr oder weniger nach oben oder unten verschoben wurde. Eine Darstellung der berechneten konstanten Temperatur in Abhängigkeit der Laserintensität ist in Abbildung 5-7 zu sehen. Unter Zuhilfenahme der erhaltenen linearen Anpassung konnte somit die eingestellte Laserintensität unter Verwendung der konstruierten Leistungskurve in eine Temperatur umgerechnet werden.

5.2. Messung der Keimbildungskinetik

Unter Verwendung des experimentell konstruierten Leistungsprofils wurden für mehrere Proben die TRR-Kurven bei verschiedenen Laserleistungen aufgenommen und mit der Temperatur korreliert. Abbildung 5-8 zeigt exemplarisch die dabei erhaltenen Signalverläufe, welche der Übersichtlichkeit halber gegeneinander verschoben wurden. Die Messungen stammen von einer 5,25 µm dicken Siliziumschicht, welche in das oben beschriebene Schichtsystem eingebettet wurde. Alle Kurven beginnen bei ca. 4 ms durch die Temperaturerhöhung anzusteigen bis sie bei ca. 20 ms ein konstantes Niveau erreichen. Nach einer temperaturabhängigen Verzögerungszeit folgt der Kristallisationsvorgang, welcher je nach Temperatur zwischen 20 ms und 3 s in Anspruch nimmt. Der Laserpuls endet nach 8 s woraufhin das Reflexionssignal durch die Abkühlung abrupt abfällt. Die sehr gute Konstanz aller Signale sowohl vor als auch nach der Kristallisation bestätigt das Halten einer konstanten Temperatur während des kompletten Vorgangs (zum Vergleich siehe SPC bei konstanter Leistung in Abbildung 5-3). Der entwickelte Messaufbau und das

Schichtsystem scheinen somit geeignet zu sein, die SPC bei hohen Temperaturen quantitativ zu vermessen [69].

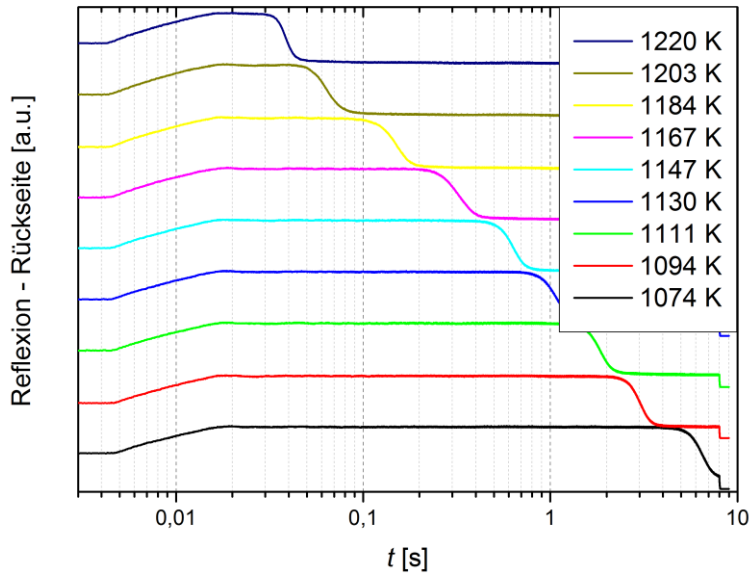


Abbildung 5-8: Gemessene TRR-Kurven für verschiedene Laserleistungen. Die angegebenen Temperaturen sind aus den jeweiligen Leistungen berechnet. Die Kurven wurden zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben. Man beachte die logarithmische Zeitskala.

5.2.1. Berechnung des kristallinen Anteils aus dem TRR-Signal

Um den kristallinen Anteil aus der gemessenen TRR-Kurve zu berechnen, muss die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens vom kristallinen Anteil der Siliziumschicht bekannt sein. Zur Berechnung wurde wieder der matrixbasierte Formalismus verwendet, welcher in Anhang A1 beschrieben ist. Die Siliziumschicht wurde dabei durch einen effektiven Brechungsindex modelliert, welcher sich abhängig vom Kristallisationsgrad aus den Brechungsindizes des vollkommen amorphen oder kristallinen Materials ergibt. Für die optischen Parameter des amorphen und kristallinen Siliziums wurden jeweils die Temperaturabhängigkeiten aus [104]¹¹ und [92] genutzt. Die Raumtemperaturwerte wurden durch Ellipsometrie bestimmt.

Zur Beschreibung des effektiven Brechungsindex einer homogenen Mischung mit Hilfe der EMA (siehe auch Kapitel 2.2) existieren verschiedene Modelle, welche alle von polarisierten Partikeln gleicher Form in einer umgebenden Matrix ausgehen [91]. Man erhält für die dielektrische Konstante ε die allgemeine Bestimmungsgleichung

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon_h + (\varepsilon - \varepsilon_h)L} = \sum_j p_j \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_h}{\varepsilon_h + (\varepsilon_j - \varepsilon_h)L}. \quad (5-2)$$

L ist ein Geometriefaktor, welcher die Form der Partikel beschreibt und p ist der Volumenanteil. Der Index j steht für die j -te Komponente des Systems und der Index h für das Matrixmaterial. Die Modelle unterscheiden sich nur in der Interpretation des Matrixmaterials und der daraus folgenden Lösung von (5-2). In dieser Arbeit wurde der Bruggeman-Ansatz verwendet, in dem das effektive Medium selbst das Matrixmaterial darstellt ($\varepsilon_h = \varepsilon$). Es wurde von sphärischen Partikeln ausgegangen, wodurch $L = 1/3$ folgt

¹¹ Die genannte Quelle enthält nur die Temperaturabhängigkeit für eine Wellenlänge von 808 nm, welche hier auch für 633 nm verwendet wurde.

[91]. Da es sich bei der SPC nur um ein Zwei-Komponenten-System handelt, ist $j = 1; 2$ und $p_1 = 1 - p_2 = X$ der kristalline Anteil.

Abbildung 5-9 zeigt die so berechnete Reflektivität für das verwendete Schichtsystem von der Probenrückseite (Luft – 3,3 mm Glas – Silizium – 50 nm SiO₂ – Molybdän) unter einem Einfallswinkel von 50° und einer Siliziumdicke von 5,25 µm. Die Berechnungen wurden für den Temperaturbereich durchgeführt, welcher untersucht werden soll. Alle gezeigten Kurven verlaufen nahezu linear mit fast identischem Anstieg. Die Nichtlinearität in der Nähe der vollständigen Kristallinität ist auf die erhöhte Transmission im kristallinen Material und den damit einhergehenden Interferenzeffekten in der Si- bzw. der SiO₂-Schicht zu erklären. Bei dünneren Siliziumschichten wird der Effekt entsprechend stärker, weshalb immer mit mindestens 5 µm Silizium gearbeitet wurde. Durch den linearen Zusammenhang ist es möglich, allein durch Kenntnis des Anfangs- und Endniveaus der Reflektivität auf den kristallinen Anteil $X(t)$ zu schließen. Geht man davon aus, dass beim Anfangsniveau \mathcal{R}_{\max} vollständig amorphes und beim Endniveau \mathcal{R}_{\min} vollkommen kristallines Material vorliegt, folgt

$$X(t) = \frac{\mathcal{R}_{\max} - \mathcal{R}(t)}{\mathcal{R}_{\max} - \mathcal{R}_{\min}}. \quad (5-3)$$

\mathcal{R}_{\max} und \mathcal{R}_{\min} gingen als Fitparameter in die Kurvenanpassung ein.

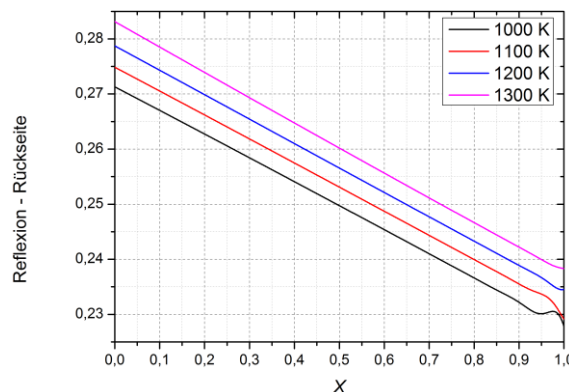


Abbildung 5-9: Berechnete Rückseitenreflektivität ($l = 633 \text{ nm}$) in Abhängigkeit des kristallinen Anteils der Siliziumschicht für verschiedene Temperaturen. Der Einfallswinkel beträgt 50° und die Siliziumdicke 5,25 µm.

5.2.2. Modell zur Interpretation der Messkurven

Um vom gemessenen kristallinen Anteil korrekt auf die kinetischen Parameter zu schließen, soll hier eine Gleichung hergeleitet werden, welche die Wesentlichen zu erwartenden Effekte berücksichtigt. Anfang und Mitte der neunziger Jahre wurden verschiedene Ansätze vorgestellt [137,178–183], um die klassische JMAK-Theorie, wie sie in Abschnitt 4.3 beschrieben ist, zu erweitern. Dabei können Keimwachstum an grenzflächeninduzierten Keimen sowie finite Volumina betrachtet werden [178,179]. Beide Effekte können den durch TRR gemessenen kristallinen Anteil maßgeblich beeinflussen, da zum einen durch die begrenzte Eindringtiefe des Lasers und zum anderen durch das große Aspektverhältnis der Dünnschicht gerade grenzflächennahe Effekte eine Rolle spielen und das Volumen nicht mehr ohne Beschränkung als infinit zu betrachten ist. Außerdem werden auch Ansätze zur Implementierung einer keimgrößenabhängigen Wachstumsgeschwindigkeit [182] vorgeschlagen. Vergleicht man allerdings die Geschwindigkeiten aus Gleichung (4-25) und

(4-26) für einen gängigen Satz kinetischer Parameter miteinander (hier aus [26]), stellt man fest, dass die Abweichungen schon ab wenigen hundert Atomen im Keim kleiner als eine Größenordnung werden. Damit spielen sie voraussichtlich im Rahmen der zu erwartenden Messgenauigkeiten bei Keimen mit einem Durchmesser > 1 nm (siehe Gleichung (4-4)) keine Rolle mehr¹². Außerdem wird im Rahmen des in Kapitel 4.4 vorgestellten Modells die makroskopische Geschwindigkeit von den mikroskopischen Vorgängen durch die Annahme verschiedener Aktivierungsenergien und Anlagerungsfrequenzen entkoppelt.

Im Folgenden wird sich auf einen isothermen Vorgang beschränkt. Durch die experimentellen Maßnahmen, welche in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurden, sollte dies für eine korrekte Evaluation des Vorgangs ausreichen. Zusätzlich sollen folgende Annahmen gelten:

1. Das System wird als semi-infiniit betrachtet. Die Schicht ist in der z -Richtung durch das Substrat und die angrenzende SiO_2 -Schicht beschränkt, lateral aber unendlich ausgedehnt. Da der Durchmesser des Diagnostiklasers viel kleiner ist als die laterale Probengeometrie, ist die Annahme gerechtfertigt.
2. Im Volumen existieren bei $t = 0$ keine Keime. Alle Keime bilden sich mit der gleichen, keimgrößenunabhängigen Keimbildungsrate $J(t)$.
3. Alle Keime wachsen mit der gleichen, konstanten Geschwindigkeit v in alle Richtungen (kugelförmig). Da die entstehenden Kristallite viel kleiner sind als das Detektionsvolumen des Lasers spiegelt sich im TRR-Signal eine mittlere Wachstumsgeschwindigkeit aller Kristalle wieder. Unterschiede im Wachstum einzelner Körner, z. B. durch verschiedene Kristallorientierungen und -größen, werden somit nicht erfasst.
4. An beiden Grenzflächen der Schicht befindet sich bereits zum Zeitpunkt $t = 0$ eine konstante Keimdichte D . Da an beiden Schichtseiten SiO_2 an das Silizium grenzt, kann jeweils der gleiche Wert für D angenommen werden. Die Grenzflächen mit der vorhandenen Keimdichte können auch als Gebiete besonders hoher Keimbildungsraten interpretiert werden, mit Keimverzögerungszeiten deutlich kleiner als im Volumen, was bei heterogener Keimbildung oft der Fall ist.
5. Es gilt $vt < d/2, \forall t$, wobei d die Schichtdicke beschreibt. Die Kristallite sollen also zu jedem Zeitpunkt klein gegen das betrachtete Volumen sein, was bei den hier betrachteten Temperaturen auch der Fall ist.

Bei diesen Annahmen und den daraus abgeleiteten Gleichungen dienten die zuvor genannten Arbeiten als Grundlage. Der kristalline Anteil aus Beiträgen der Oberflächen- und Volumennukleation wird in [179] für ein kugelförmiges Volumen beschrieben. In [178] wird ausschließlich die Oberflächennukleation in einer dünnen Schicht und einem kugelförmigen Volumen beschrieben. Beide Modelle wurden hier miteinander kombiniert. Zusätzlich wurden noch folgende, eigene Anpassungen vorgenommen:

¹² Zum Vergleich: ein Keim mit 40 nm Durchmesser enthält schon über 1.000.000 Atome.

6. Um die begrenzte Informationstiefe des Lasers zu berücksichtigen, wurde eine Gewichtungsfunktion nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz für den gemessenen kristallinen Anteil eingeführt.
7. Als Keimbildungsrate wird neben dem konstanten Fall $J = J^s$ auch eine Zeitabhängigkeit in Form einer Sprungfunktion J_Θ (Gleichung (4-18)) oder der analytischen Näherungslösung nach Kashchiv J_K (Gleichung (4-15)) betrachtet.

Abbildung 5-10 zeigt die gedankliche Aufteilung des betrachteten Volumens in drei Teilvolumina. Die grenzflächennahen Volumina V_1 und V_3 mit einer Ausdehnung von vt , enthalten die Punkte, bis zu denen ein Keim an der jeweiligen Grenzfläche zur Zeit $t = 0$ bis t wachsen kann. Keime die innerhalb von V_2 entstanden und gewachsen sind, können zum gegebenen Zeitpunkt t nie die Grenzen des Systems erreichen, weshalb V_2 als unendlich betrachtet werden kann. Außerdem können Keime, welche durch Oberflächennukleation an den beiden Grenzflächen entstanden, niemals in V_2 hinein wachsen, weshalb hier nur Volumennukleation zu betrachten ist. In V_1 und V_3 müssen die beiden vorgenannten Effekte dagegen gemeinsam berücksichtigt werden.

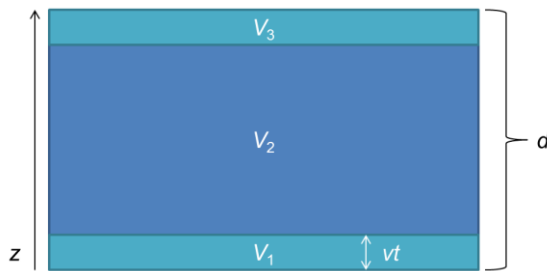


Abbildung 5-10: Schematische Darstellung der betrachteten Bereiche zur Herleitung des kristallinen Anteils.

Der gesamte, gemessene kristalline Anteil ergibt sich aus der Addition der gemessenen kristallinen Anteile der drei Einzelbereiche:

$$X(t) = X_1(t) + X_2(t) + X_3(t). \quad (5-4)$$

Die einzelnen X_i berechnen sich aus dem Integral über die Gewichtung f_i , welche die Informationstiefe des Lasers berücksichtigt, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit P_i , dass die Stelle z zur Zeit t umgewandelt wurde:

$$X_i(t) = \int_{V_i} f(z) P_i(z, t) dz / \int_V f(z) dz. \quad (5-5)$$

Im Falle einer z -unabhängigen Gewichtung ($f(z) = 1$) kann man für X_1 und X_3 von identischen Integralen ausgehen. Da P_2 per Definition z -unabhängig ist, kann das z -Integral hier schon ausgeführt werden. Somit ergibt sich:

$$X(t) = \frac{2}{d} \int_0^{vt} P_1(z, t) dz + \left(1 - \frac{2vt}{d}\right) P_2(t). \quad (5-6)$$

Nimmt man als Gewichtung jedoch das Lambert-Beersche-Gesetz, an erhält man:

$$f(z) = e^{-\alpha z}$$

$$\int_V f(z) dz = \frac{(1 - e^{-\alpha d})}{\alpha}. \quad (5-7)$$

Da P_2 auch in diesem Fall z -unabhängig ist, ergibt sich der kristalline Anteil zu:

$$X(t) = \frac{\alpha}{(1 - e^{-\alpha d})} \left(\int_0^{vt} P_1(z, t) dz + \frac{(e^{-\alpha vt} - e^{-\alpha(d-vt)})}{\alpha} P_2(t) + \int_{d-vt}^d P_3(z, t) dz \right). \quad (5-8)$$

Die P_i sind durch die Gleichung (4-29) und (4-30) gegeben:

$$P_i(z, t) = 1 - e^{-\lambda_i(z, t)}. \quad (5-9)$$

Um die λ_i zu berechnen, muss zwischen den Volumina $V_{1,3}$ und V_2 unterschieden werden. Da V_2 ein (quasi)unendlich ausgedehntes Volumen ohne heterogene Keimbildung beschreibt, können die Betrachtungen aus Kapitel 4.3 genutzt werden. Unter Verwendung einer konstanten oder sprunghaft ansteigenden Keimbildungsrate erhält man für $\lambda_2(t)$ und damit auch für den kristallinen Anteil $X_2(t)$ somit die JMAK-Form (4-31) mit $u = 4$. Unter Verwendung der Keimbildungsrate nach Kashchiew nimmt $\lambda_2(t)$ den Wert von Gleichung (4-32) an. Bei der Berechnung von $\lambda_{1,3}(z, t)$ müssen Oberflächenkeimbildung sowie die Endlichkeit des Ausbreitungsvolumens berücksichtigt werden. Wegen der Symmetrie des Problems muss $\lambda_3(z, t) = \lambda_1(d - z, t)$ und damit $P_3(z, t) = P_1(d - z, t)$ gelten, weshalb hier nur λ_1 berechnet werden soll.

Zu λ_1 leisten sowohl die im Volumen gebildeten als auch die von der Oberfläche gewachsenen Keime einen Beitrag: $\lambda_1(z, t) = \lambda_{1A}(z, t) + \lambda_{1V}(z, t)$. Für den Oberflächenbeitrag muss man die Keimdichte D mit der Fläche A multiplizieren, von welcher aus die Keime während der Zeit t bis zum Punkt z wachsen können. Nach Abbildung 5-11 links erhält man

$$\lambda_{1A} = D\pi((vt)^2 - z^2). \quad (5-10)$$

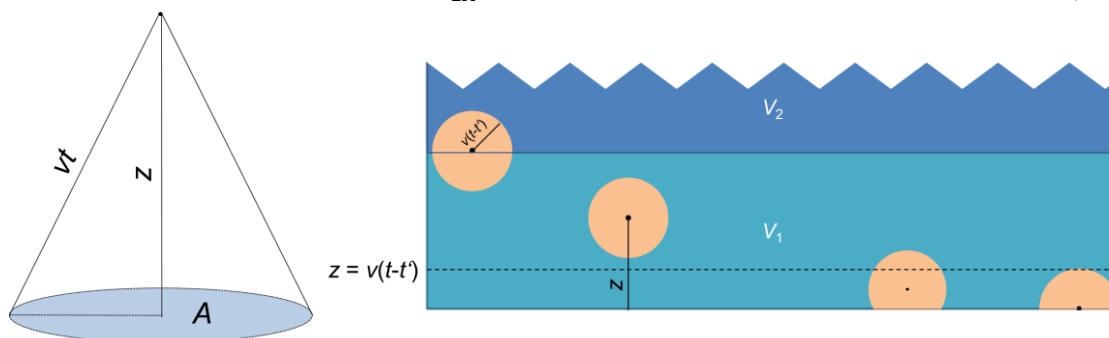


Abbildung 5-11: Schematische Darstellung zur Verdeutlichung des Beitrages von Oberflächen- und Volumenkeimen zum kristallinen Anteil.

Für die Berechnung des volumetrischen Beitrages ist es sinnvoll, das Zeitintegral aufzuteilen, da die zu betrachtenden Volumina für alle $z < v(t - t')$ abgeschnittene (V_{TS}) und ansonsten volle Kugeln (V_S) sind. Dies ist in Abbildung 5-11 rechts verdeutlicht.

$$\begin{aligned}
\lambda_{1V}(z, t) &= \int_0^{t-\frac{z}{v}} J(t') V_{TS}(t-t') dt' + \int_{t-\frac{z}{v}}^t J(t') V_S(t-t') dt' \\
V_{TS}(t-t') &= V_S(t-t') - \frac{\pi}{3} (3v(t-t')(v(t-t')-z)^2 - (v(t-t')-z)^3) \\
&= \frac{\pi}{3} (2v^3(t-t')^3 + 3zv^2(t-t')^2 - z^3). \tag{5-11}
\end{aligned}$$

Für die einzelnen Integrale unter Verwendung der Kashchiev-Näherung (Gleichung (4-15)) erhält man folgende Ergebnisse:

$$\begin{aligned}
&\int_0^{t-\frac{z}{v}} J(t') V_{TS}(t-t') dt' \dots \\
&= \frac{\pi}{6} J^s v^3 \tau^4 \left[\left(\frac{t}{\tau} \right)^4 - \left(\frac{z}{v\tau} \right)^4 - \frac{2}{3} \pi^2 \left(\frac{t}{\tau} \right)^3 \dots \right. \\
&\quad + \frac{7}{30} \pi^4 \left(\frac{t}{\tau} \right)^2 - \frac{31}{630} \pi^6 \left(\frac{t}{\tau} \right) + \frac{127}{25200} \pi^8 \dots \\
&\quad + 8 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^8} e^{-\frac{n^2}{\tau}(t-\frac{z}{v})} \left(6 - 6n^2 \left(\frac{z}{v\tau} \right) + 3n^4 \left(\frac{z}{v\tau} \right)^2 - n^6 \left(\frac{z}{v\tau} \right)^3 \right) \Big] \dots \\
&\quad + \frac{\pi}{3} J^s v^2 z \tau^3 \left[\left(\frac{t}{\tau} \right)^3 - \left(\frac{z}{v\tau} \right)^3 - \frac{1}{2} \pi^2 \left(\frac{t}{\tau} \right)^2 + \frac{7}{60} \pi^4 \left(\frac{t}{\tau} \right) - \frac{31}{2520} \pi^6 \dots \right. \\
&\quad \left. - 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^6} e^{-\frac{n^2}{\tau}(t-\frac{z}{v})} \left(2 - 2n^2 \left(\frac{z}{v\tau} \right) + n^4 \left(\frac{z}{v\tau} \right)^2 \right) \right] \dots \\
&\quad - \frac{\pi}{3} J^s z^3 \tau \left[\left(\frac{t}{\tau} \right) - \left(\frac{z}{v\tau} \right) - \frac{1}{6} \pi^2 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\frac{n^2}{\tau}(t-\frac{z}{v})} \right] \\
&\int_{t-\frac{z}{v}}^t J(t') V_S(t-t') dt' \dots \\
&= \frac{\pi}{3} J^s v^3 \tau^4 \left[\left(\frac{z}{v\tau} \right)^4 + 8 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^8} e^{-\frac{n^2}{\tau}(t-\frac{z}{v})} \left(n^6 \left(\frac{z}{v\tau} \right)^3 \dots \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - 3n^4 \left(\frac{z}{v\tau} \right)^2 + 6n^2 \left(\frac{z}{v\tau} \right) + 6 \left(e^{-\frac{n^2 z}{v\tau}} - 1 \right) \right) \right]. \tag{5-12}
\end{aligned}$$

Für eine konstante Keimbildungsrate multipliziert mit der Stufenfunktion J_θ müssen drei Fälle unterschieden werden:

$$\begin{aligned}
t < \tau_\theta &\rightarrow \lambda_{1V}(z, t) = 0 \\
\tau_\theta \leq t < \tau_\theta + z/v &\rightarrow \lambda_{1V}(z, t) = J_S \int_{\tau_\theta}^t V_S(t-\tau) d\tau = \frac{\pi}{3} J_S v^3 (t - \tau_\theta)^4 \\
t \geq \tau_\theta + \frac{z}{v} &\rightarrow \lambda_{1V}(z, t) = J_S \left(\int_{\tau_\theta}^{t-\frac{z}{v}} V_{TS}(t-t') dt' + \int_{t-\frac{z}{v}}^t V_S(t-t') dt' \right) \dots
\end{aligned}$$

$$\int_{\tau_{\Theta}}^{t - \frac{z}{v}} V_{TS}(t - t') dt' = \frac{\pi}{6} \frac{1}{v} (v(t - \tau_{\Theta}) - z)(v(t - \tau_{\Theta}) + z)^3$$

$$\int_{t - \frac{z}{v}}^t V_S(t - t') dt' = \frac{\pi}{3} \frac{z^4}{v} \quad (5-13)$$

Somit sind λ_1 , P_1 und damit auch P_3 vollständig bestimmt. Die anschließende Integration über z kann nur noch numerisch erfolgen. Um bei der Keimbildungsrate nach Kashchiv den kristallinen Anteil unter Beachtung der Lasereindringtiefe zu berechnen, müssen also zu jedem Zeitpunkt neun unendliche Summen und zwei numerische Integrale bestimmt werden, die von den Parametern J^s , v und τ abhängen. Bei Verwendung der Stufenfunktion fällt der Aufwand entsprechend geringer aus. Die Anpassung der Messkurven wurde mittels Origin 8.5 vorgenommen, welches die Möglichkeit bietet, Anpassungsfunktionen beliebiger Komplexität frei zu programmieren.

5.2.3. Eigenschaften der Messkurven

In diesem Kapitel soll geprüft werden, wie die einzelnen Parameter des oben beschriebenen Modells die zu erwartenden Kristallisationskurven beeinflussen um die gemessenen Kurven korrekt interpretieren zu können. Letztendlich haben folgende Parameter Einfluss auf die Anpassungskurve: \mathcal{R}_{\min} , \mathcal{R}_{\max} , α , D , τ , v und J^s . Die Anfangs- und Endreflektivität sind dabei unkritische Parameter, welche mit hoher Genauigkeit aus den Messdaten ermittelt werden können und deren Korrektheit sofort anhand der Kurvenendniveaus ersichtlich ist.

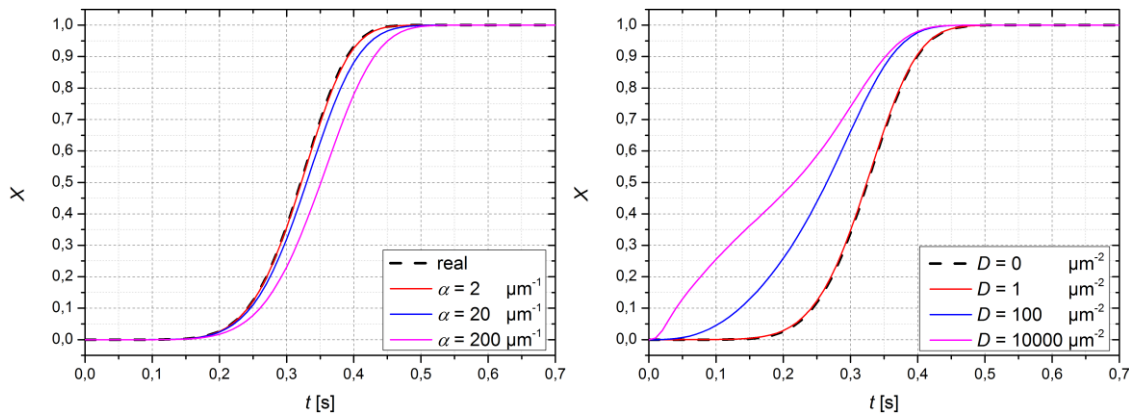


Abbildung 5-12: Abhängigkeit des durch TRR gemessenen kristallinen Anteils von α (links) und D (rechts). Folgende Parameter wurden für die Berechnung verwendet: $d = 5,25 \text{ } \mu\text{m}$, $J^s = 38\text{E}3 \text{ } \mu\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$, $v = 0,3 \text{ } \mu\text{m/s}$, $\tau = 161 \text{ ms}$. Die Keimbildungsrate wurde nach Kashchiv genähert. Für die linke Abbildung wurde $D = 0$ gesetzt. Die rechte Abbildung wurde mit $\alpha = 10 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$ erstellt.

Der Einfluss des Absorptionskoeffizienten α auf die gemessenen Kurven ist in Abbildung 5-12 links zu sehen. Die Berechnungen wurden dabei für einen realistischen Satz an Materialparametern durchgeführt, wie er für die späteren Anpassungen zu erwarten ist. Die gestrichelte schwarze Kurve zeigt den realen kristallinen Anteil innerhalb der Dünnschicht an ($\alpha \rightarrow 0$), während die anderen Kurven für das zu erwartende TRR-Signal stehen.

Die TRR-Kurven zeigen zu beliebigen Zeitpunkten immer einen geringeren kristallinen Anteil als im Realfall. Dieser Effekt wird mit abnehmender Eindringtiefe des Lasers stärker. Zu erklären ist diese Beobachtung mit dem begrenzten Volumen, welches für das Keimwachstum zur Verfügung steht: Ein beobachteter Punkt in der Nähe der Außenbereiche der Siliziumschicht besitzt weniger Punkte in seiner Umgebung, welche zur Kristallisation desselben beitragen können. Je oberflächennaher die Messung ist, desto mehr dieser Punkte tragen zum Messergebnis bei. Generell ändert sich während der Kristallisation der Absorptionskoeffizient stetig von a-Si ($10 \mu\text{m}^{-1}$ bei 1200 K) zu c-Si ($1 \mu\text{m}^{-1}$ bei 1200 K). Der gemessene kristalline Anteil hängt somit selbstkonsistent vom aktuellen Kristallisationszustand ab, was mit obigem Modell nicht erfasst werden kann. Für die Parameter aus Abbildung 5-12 würde man sich somit allmählich von der blauen in die rote Kurve bewegen, was verdeutlicht, dass der entstehende Fehler bei der Kurvenanpassung relativ gering ausfallen sollte. Für die Anpassung der Messkurven wurde für α der Mittelwert zwischen beiden Zuständen gewählt. Beachtet man, dass durch den schrägen Einfall des Lasers die effektive Eindringtiefe etwa halb so groß ausfallen sollte wie bei senkrechtem Einfall ergibt sich $\alpha = 10 \mu\text{m}^{-1}$.

Heterogene Keimbildung an den Grenzflächen der Schicht kann einen (scheinbaren) Einfluss auf die gemessene stationäre Keimbildungsrate und Keimverzögerungszeit des Siliziums haben [29]. Sie hängt z. B. stark von der konkreten Substratrauigkeit ab [29] und wurde bei der Grenzfläche Si - SiO₂ bereits durch TEM nachgewiesen [160]. Die zu erwartenden Änderung der Kurvenform bei vorbestehenden Keimpopulationen D an den Schichtgrenzflächen ist in Abbildung 5-12 rechts dargestellt. Die Kurven unterscheiden sich vor allem anfänglich stark und nähern sich mit fortschreitender Zeit immer weiter an. Dies ist verständlich, da die Zunahme des kristallinen Anteils zu späteren Zeitpunkten immer mehr durch den Volumenbeitrag und nicht mehr durch die heterogene Keimbildung an der Grenzfläche dominiert wird. Für das gezeigte Beispiel ist zu sehen, dass sich die Kurvenform schon ab einer Keimbelegung von $10 \mu\text{m}^{-2}$ bis $100 \mu\text{m}^{-2}$ stark ändert. Das durch die übliche Keimverzögerung hervorgerufene Plateau am Anfang der Kristallisation wird mit zunehmendem D kleiner und verschwindet schließlich. Die Kurve beginnt sofort anzusteigen, bedingt durch die schon vorhandenen Keime. Außerdem nimmt die Anfangskrümmung im Vergleich zur Endkrümmung der Kurve immer weiter ab. Beim Anpassen der Messkurven mit verschiedenen Anfangskeimpopulationen zeigte sich, dass sich die Kurvenform nur mit Populationen $D < 0,1 \mu\text{m}^{-2}$ für alle Kurven wiedergeben ließ. Bei größeren Werten wurden die Anfangskrümmungen der Kurven zu klein um mit den Messwerten übereinstimmen zu können. Anpassungen für kleinere Anfangspopulationen lieferten unabhängig von D immer eine ähnliche Fitqualität und änderten auch die extrahierten Materialparameter nur im Prozentbereich. Anhand der TRR-Messungen kann mit dem vorliegenden Modell also die Aussage bezüglich heterogener Keimbildung getroffen werden, dass im untersuchten Schichtsystem Keimpopulationen bzw. Gebiete mit sehr hoher Keimbildungsrate an den Grenzflächen höchstens in der Konzentration von $0,1 \mu\text{m}^{-2}$ vorhanden sind. Für alle weiteren Diskussionen wurde $D = 0$ gesetzt.

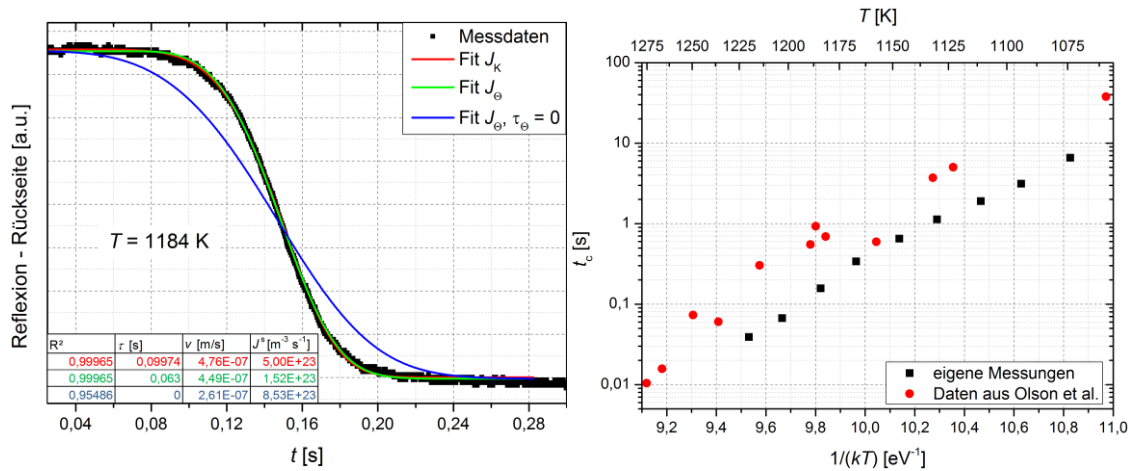


Abbildung 5-13: Veranschaulichung zur Notwendigkeit einer Keimverzögerungszeit. Links: Vergleich verschiedener Modelle für die Keimbildungsrate. Bei allen Anpassungen wurde die stationäre Keimbildungsrate so gewählt, dass immer die gleiche mittlere Kristallitgröße von 43 nm aus den kinetischen Parametern resultiert. Rechts: Aus der Reflektivität bestimmte charakteristische Kristallisationszeit im Vergleich zu Daten aus [41].

Abbildung 5-13 links zeigt die Anpassungen der TRR-Kurve mit den drei verschiedenen Modellen für die Keimbildungsrate bei 1184 K. Die stationäre Keimbildungsrate wurde dabei so gewählt, dass man eine mittlere Endgröße der Kristallite nach Gleichung (4-34) von 43 nm nach dem Ende der Kristallisation erhält. Dargestellt sind die bestmöglichen Anpassungen für diesen Wert. Es ist deutlich ersichtlich, dass die Messkurven sowohl mit der analytischen Keimbildungsrate nach Kashchiev J_K als auch mit der Sprungfunktion J_Θ gut reproduziert werden können. Es unterscheiden sich dabei hauptsächlich die erhaltenen Keimbildungsraten und Keimverzögerungszeiten. Im Gegensatz dazu führt ein Vernachlässigen der Keimverzögerungszeit, wie es von Olson et al. [41] suggeriert wird, zu einer unzureichenden Anpassungsqualität. Dabei muss beachtet werden, dass Olson et al. lediglich die Zeit bis zum Erreichen eines kristallinen Volumenanteils von $1 - 1/e$ temperaturabhängig bestimmten¹³ und davon ausgingen, dass sich die Kurven gemäß der JMAK-Form (4-31) verhalten. Eine konkrete Kurvenanpassung wurde jedoch nicht veröffentlicht. Das arrheniusförmige Verhalten dieser charakteristischen Kristallisationszeit mit einer einzigen Aktivierungsenergie über einen weiten Temperaturbereich wurde als Argument gegen eine nennenswerte Keimverzögerungszeit herangezogen. Wie man jedoch Abbildung 5-13 entnehmen kann, liefern auch die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen eine vergleichbare Arrheniusabhängigkeit der charakteristischen Kristallisationszeit. Man erhält eine Aktivierungsenergie von $(3,93 \pm 0,15)$ eV, während Olson et al. 3,96 eV angeben. Nichtsdestotrotz ist die Auswertung unter Berücksichtigung einer Keimverzögerung notwendig. Die Abweichung von der idealen Arrheniuskurve ist offenbar kleiner als die generellen Messschwankungen. Prinzipiell lagen die Werte für die Keimverzögerungszeit beim Anpassen mit der Kashchiev-Kurve in derselben Größenordnung wie die Gesamtdauer der Kristallisation und überstiegen diese sogar, vor allem bei niedrigeren Temperaturen. Zur

¹³ Für die JMAK-Form ergibt sich diese Zeit zu $1/k_u + \tau_\Theta$ aus Gleichung (4-31). Für die Keimbildungsrate nach Kashchiev ist der Zusammenhang komplizierter.

Interpretation der Messkurven sollte deshalb möglichst die Keimbildungsrate nach Kashchiv herangezogen werden, da offenbar die Keimbildung während der Kristallisation ihren stationären Wert im untersuchten Temperaturintervall nicht erreicht.

Im Gegensatz zur Keimverzögerungszeit, welche sich abhängig vom gewählten Modell sehr eindeutig aus dem zeitlichen Verlauf des kristallinen Anteils ergibt, fällt es schwer allein anhand des TRR-Signals die Wachstumsgeschwindigkeit von der stationären Keimbildungsrate zu separieren. Für den einfachen Fall der JMAK-Form ist dies sofort ersichtlich, da lediglich das Produkt beider Größen in der Formulierung des kristallinen Anteils auftaucht (Gleichungen (4-30) bis (4-32)). Aber auch bei dem in dieser Arbeit entwickelten Modell sind beide Größen nicht ausreichend unabhängig voneinander, sodass bei einer Anpassung der Gleichung an die Messdaten Fehler von weit über 100 % auftreten würden. Aus diesem Grund ist eine weitere Information über den Kristallisationsvorgang nötig. In der Literatur findet man beispielsweise die direkte Auswertung der Korn- oder Keimdichte während und nach der Kristallisation [25,130] oder aber eine separate Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit durch Vermessung von epitaktischem Wachstum [41]. In dieser Arbeit soll die mittlere Korngröße als Zusatzinformation dienen, um das Verhältnis zwischen Keimbildung und Wachstum zu bestimmen. Diese kann für einen gegebenen Parametersatz aus den in Kapitel 4.3 gegebenen Gleichungen bestimmt und mit experimentellen Daten verglichen werden, sodass ein Rückschluss auf die Korrektheit der kinetischen Parameter möglich ist.

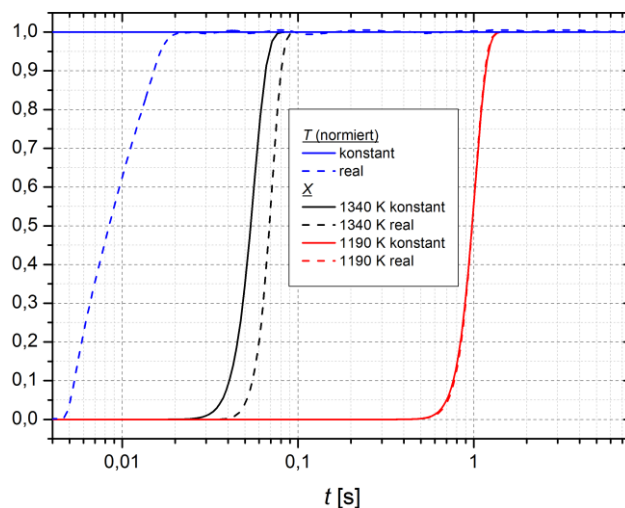


Abbildung 5-14: Einfluss des realen Temperaturverlaufs auf den kristallinen Anteil. Der Temperaturverlauf wurde aus dem konstruierten, zeitlich veränderlichen Leistungsprofil errechnet. Für die kinetischen Parameter der Keimbildung und des Wachstums wurde der aus [26] extrahierte Satz verwendet.

Um den Einfluss des realen Temperaturverlaufs im Vergleich zur angenommenen konstanten Temperatur zu untersuchen wurde der kristalline Anteil auf Basis der in Kapitel 4.1.3 vorgestellten numerischen Simulationen zur Keimbildungskinetik errechnet. Für den realen Temperaturverlauf wurde der Aufheizvorgang, welcher sich aus den Temperatursimulationen für die konstruierte Leistungskurve ergibt, verwendet. Mithilfe dieser zeitabhängigen Temperatur wurde numerisch die Keimbildungsrate errechnet und daraus, unter Verwendung der temperaturabhängigen Wachstumsgeschwindigkeit, der kristalline Anteil. Es wurde der aus [26] extrahierte Satz kinetischer Parameter zur Lösung des Differentialgleichungssystems und zur Berechnung der Phasenfrontgeschwindigkeit

genutzt. Die erhaltenen kristallinen Anteile sind für zwei verschiedene Zieltemperaturen in Abbildung 5-14 zu sehen.

Es ist zu erkennen, dass sich die beiden Kurvenverläufe für die hohe Temperatur signifikant voneinander unterscheiden, während bei der geringeren Temperatur bzw. den langen Kristallisationszeiten kein Unterschied mehr feststellbar ist. Die Kristallisation benötigt im Realfall etwas länger als durch eine konstante Temperatur vorhergesagt, was verständlich ist, da erst ca. 20 ms für den Temperaturanstieg benötigt werden. Für länger dauernde Kristallisationen spielen dagegen die anfänglichen Unterschiede in der Keimbildungskinetik kaum eine Rolle mehr. Deutlich sichtbar ist der Unterschied in der Keimverzögerungszeit der beiden Hochtemperaturkurven. Aber auch die Kurvenform bzw. der Anstieg ändern sich leicht. Die genaue Abweichung beider Kurven hängt natürlich vom zugrunde liegenden Satz kinetischer Parameter ab, weshalb eine Korrektur der Messkurven, beispielsweise durch Verschiebung der Zeitskala um einige Millisekunden nur vage wäre. Es ist jedoch zu erwarten, dass sich der Einfluss der anfangs instationären Temperatur bei schnellen Kristallisationen im ms-Bereich in einer Abweichung von der Arrheniusabhängigkeit der kinetischen Parameter ausdrückt, da diese nur für konstante Temperaturen gegeben ist. Somit sollte der Effekt erkannt und berücksichtigt werden können.

5.2.4. Bestimmung der mittleren Kristallitgröße

Um das Verhältnis aus Wachstumsgeschwindigkeit und Keimbildungsrate festzulegen, sollte die mittlere Kristallitgröße nach der SPC bestimmt werden. In mehreren Arbeiten wurde bereits festgestellt, dass sich die Korngrößenverteilung bei der Festphasenkristallisation von Silizium mit der Zeit ändert und sich schließlich einer Lognormalverteilung annähert [184,185]. Dieses Verhalten kann allein durch das Zusammenspiel von Keimbildung und Wachstum erklärt werden, was bereits analytisch sowie numerisch gezeigt wurde [186,187]. Unter der mittleren Kristallitgröße soll also im Folgenden der Erwartungswert der erwarteten Lognormalverteilung verstanden werden.

Für die in der Literatur hauptsächlich zu findenden Untersuchungen von Kristallisationen bei ca. 600 °C entstehen Kristallite mit Durchmessern von 1...3 µm [22,31,188,189]. Aufgrund dieser Dimensionen lassen sie sich relativ einfach beispielsweise durch EBSD-Messungen sichtbar machen. Auch können solche Kristalle im REM oder Lichtmikroskop beobachtet werden. Dabei werden meist Zwischenstadien der Kristallisation untersucht, um kristalline Bereiche eindeutig von der noch amorphen Umgebung abtrennen zu können [189]. Zudem wird oft ein vorausgehendes Defektätzen zur Kontrastverbesserung verwendet [29]. Für höhere Temperaturen zeigt sich, dass die Größen der entstehenden Kristallite stark abnehmen [21]. Bei den in dieser Arbeit relevanten Temperaturen sind Kristallitgrößen von deutlich unter 200 nm zu erwarten [21,27]. Es wurde versucht die Kristallite nach dem Abätzen der SiO₂- und Mo-Schichten durch verschiedene Verfahren sichtbar zu machen. REM- sowie AFM-Messungen zeigten eine klare Mikrostruktur der Oberfläche, welche aber sowohl in kristallisierten als auch amorphen Gebieten gleichermaßen auftrat und evtl. auf das Entfernen des Oxids durch Flusssäure

zurückzuführen sind. Weitere Charakteristika waren nicht zu erkennen. Für EBSD-Messungen wurde ein Gerät verwendet, welches laterale Auflösungen von bis zu 40 nm zulässt. Hier konnten bei Messungen der Oberfläche Kikuchi-Linien innerhalb der kristallisierten Bereiche nachgewiesen werden, allerdings nur bei Integrationszeiten, welche ein großflächiges Mapping der bestrahlten Flecken unmöglich machten. Außerdem konnten Linien nur bei Beschleunigungsspannungen der Elektronen von 10...20 kV sichtbar gemacht werden, wohingegen bei 5 kV und 30 kV kein Signal erhalten wurde. Dies lässt darauf schließen, dass die Körner nur einige 10 nm groß sein können: Bei zu geringen Spannungen wird der Spotdurchmesser des Elektronenstrahls zu groß, wohingegen bei zu großen Spannungen (höhere Eindringtiefe) über zu viele Körner in der Tiefe gemittelt wird. Es wurden auch REM/EBSD-Messungen an Querschnitten der kristallisierten Bereiche durchgeführt. Im REM waren dabei keine eindeutigen Kristallite zu identifizieren und auch im EBSD waren keine Kikuchi-Linien zu sehen.

Um zumindest indirekt auf Kristallitgrößen schließen zu können, wurden Raman-Spektren an Spots aufgenommen, welche bei verschiedenen Temperaturen kristallisiert wurden. Die mittlere Größe der Kristallite als auch deren Größenverteilung hat dabei Einfluss auf die Lage, die Asymmetrie und die Breite des kristallinen Peaks bei ca. 521 cm^{-1} [174,177]. Allerdings ist ein ausreichend messbarer Effekt nur für Durchmesser $< 20\text{ nm}$ gegeben. Auch können beispielsweise innere Spannungen oder Erwärmung durch den Anregungslaser die Messung beeinflussen und die Interpretation erschweren [190]. Für die vermessenen kristallinen Spots konnte eine leichte Zunahme der Peakbreite und -asymmetrie mit zunehmender Kristallisationstemperatur festgestellt werden. Die Peakposition änderte sich dagegen nicht. Es ergaben sich FWHM-Werte der Peaks von $6,2...7,2\text{ cm}^{-1}$, was auf Kristallitgrößen hindeutet, welche größer als 20 nm im Durchmesser sind und damit durch Raman-Spektroskopie nicht genau genug vermessen werden können. Zudem wird, je nach gewähltem Objektiv, nur ein kleiner Bereich lateral abgedeckt (bei der gewählten Konfiguration ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ im Durchmesser), was Aussagen über eine mittlere Korngröße schwierig macht. Als alternativer Ansatz wurden XRD-Messungen durchgeführt. Gemäß der Scherrer-Gleichung

$$\Delta(2\Theta) = \frac{K\ell}{\bar{d} \cos(\Theta_0)} \quad (5-14)$$

kann der Durchmesser kohärent beugender Bereiche \bar{d} aus der Peakbreite Δ bestimmt werden. ℓ bezeichnet hier die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung, Θ_0 den Bragg-Winkel und K einen Formfaktor, welcher für die hier durchgeführten Messungen zu 1,123 gewählt wurde (streifender Einfall, sphärische Kristallite) [191]. Für ideale Kristallite kann \bar{d} mit dem Kristallitdurchmesser identifiziert werden. Durch den großen Spotdurchmesser im mm-Bereich, den die Röntgenoptik auf der Probe erzeugt, sollten Informationen bezüglich eines Mittelwertes aussagekräftig sein. Das Problem der Messmethode in Verbindung mit den vorliegenden Proben ist eher die sehr geringe Signalausbeute durch das wenige kristalline Material, da die umgewandelten Bereiche meist deutlich kleiner waren als 1 mm^2 und selbst eine Schichtdicke von $5\text{ }\mu\text{m}$ für eine normale

Bragg-Brentano-Messung sehr wenig ist (Eindringtiefe zwischen 30 μm und 60 μm in Silizium). Die Messungen wurden aus diesem Grund unter streifendem Einfall (2° Einfallswinkel, Eindringtiefe ca. 2 μm) durchgeführt. Da die Spotgröße auf der Probe deshalb in eine Richtung stark gestreckt war, wurden die kristallisierten Bereiche auf der Probe in fünf Doppelreihen erstellt, welche je Parametersatz 34 gleichartige Flecken enthielten und gleichzeitig vom XRD-Spot erfasst wurden. Um eine gegenseitige Beeinflussung der Flecken bei der Bestrahlung auszuschließen, musste ein Mindestabstand von 1 mm eingehalten werden, was anhand der Temperatursimulation abgeschätzt wurde. Außerdem wurden die Belichtungszeiten so gewählt, dass die Bestrahlung möglichst kurz nach dem Ende der gemessenen SPC abgebrochen wurde. Bei längeren Bestrahlungen würden sich die kristallisierten Bereiche nach außen vergrößern, wobei die peripheren Gebiete aber eine andere, und damit nicht mehr konstante, Temperaturkurve durchlaufen würden als der vermessene Bereich, was somit auch die XRD-Ergebnisse verfälscht hätte. Zur Auswertung der Peakbreiten muss außerdem die instrumentelle Verbreiterung bekannt sein, da die gemessenen Kurven immer einer Faltung der Instrumentenfunktion mit dem realen Messsignal entsprechen [192]. Erstere wurde in der finalen Messkonfiguration an einem Al_2O_3 -Standard bestimmt.

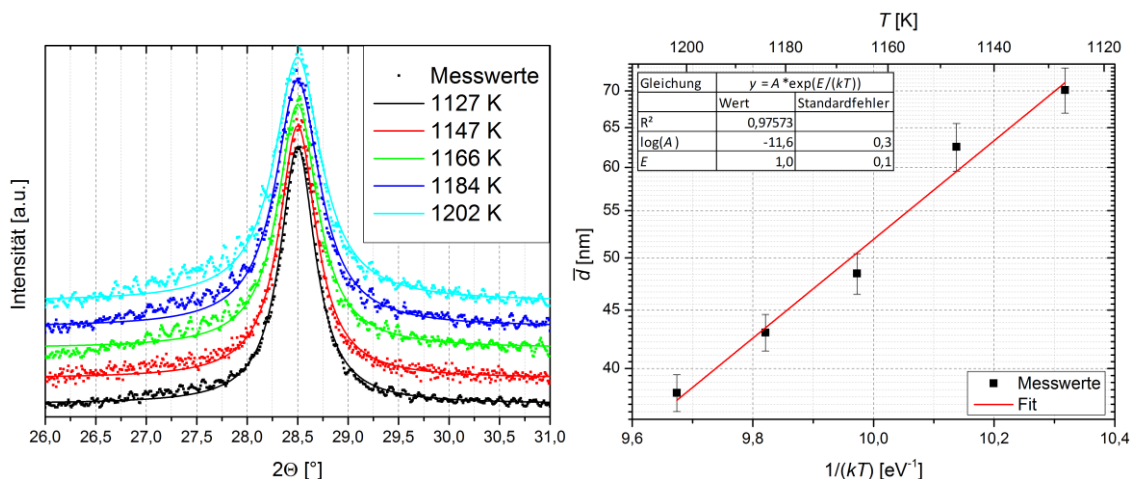


Abbildung 5-15: Ergebnisse der XRD-Messung zur Bestimmung der mittleren Kristallitgröße nach der Kristallisation. Links: Diffraktogramme für verschiedene Temperaturen (Punkte) und angepasste Lorentzkurven (Linien). Rechts: aus der FWHM ermittelte Schichtdicke in der Arrhenius-Darstellung.

Abbildung 5-15 links zeigt die so erhaltenen Diffraktogramme mit angepassten Kurven für die Bestimmung der FWHM. Üblicherweise werden die entstehenden Profile mit einer Gauss-, Lorentz- oder Voigt- bzw. Pseudo-Voigt-Funktion angepasst [193], wobei die beiden letzteren einer Faltung der beiden erstgenannten Funktionen entsprechen und im Allgemeinen die Messdaten am besten wiedergeben. Die beiden erstgenannten Funktionen haben allerdings den Vorteil, dass die Breite des realen Peaks analytisch aus der Breite der Instrumentenfunktion und des Messsignals errechnet werden kann. Im vorliegenden Fall konnten alle Kurven durch ein Lorentz-Profil ausreichend gut angenähert werden, weshalb sich die reale FWHM einfach aus der Differenz zwischen gemessener und instrumenteller Verbreiterung errechnen ließ [192]. Abbildung 5-15 rechts zeigt die mit der Scherrer-

Gleichung ermittelten Kristallitgrößen in einem Arrheniusplot. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Standardfehlern der Anpassungskurven zur Ermittlung der Peakbreite. Es wurden mittlere Kristallitgrößen zwischen 38 nm und 70 nm bestimmt. Diese Werte passen gut zu den Vermutungen, welche aus den EBSD-Messungen (einige 10 nm) und aus den Raman-Messungen (> 20 nm) folgen. Auch Ruggeri et al. und Mannino et al. ermittelten für die Festphasenkristallisation von Silizium durch Diodenlaserbestrahlung im Millisekundenbereich Durchmesser von einigen zehn Nanometern für durch PECVD bzw. durch IA hergestelltes a-Si [27,37].

Legt man bei der Berechnung für den kristallinen Anteil die Sprungfunktion für die Keimbildungsrate J_0 zugrunde, kann die Kristallitgröße nach Gleichung (4-35) berechnet werden und lässt somit auf eine Arrheniusabhängigkeit der Größe mit einer Aktivierungsenergie von $(E_{js} - E_v)/4$ schließen. Die aus der Literatur extrahierten Parameter aus Tabelle 4-2 liefern für den Temperaturbereich um 600 °C Werte von ca. 0,5 eV...0,75 eV für diese Energie. Die Hochtemperaturmessung von Olson et al. liefert 1,3 eV. Die Anpassung der Daten für die Kristallitgrößen dieser Arbeit führt auf $(1,0 \pm 0,1)$ eV. Dass die angepasste Temperaturabhängigkeit der Kristallitgröße sinnvoll ist, zeigt auch die Extrapolation zu niedrigeren Temperaturen: Für 600 °C ergibt sich ein mittlerer Kristallitdurchmesser von ca. 1,5 μm , was, wie oben bereits ausgeführt, mit einschlägigen Messungen gut übereinstimmt.

5.2.5. Materialparameter

Mit Hilfe der Endgröße der Kristallite für jede Temperatur konnten nun die Anpassungen an die Messkurven aus Abbildung 5-8 durchgeführt werden. Bei jedem Fit wurde dafür die stationäre Keimbildungsrate festgehalten und die Kurvenanpassung durchgeführt. Mit dem erhaltenen zeitabhängigen kristallinen Anteil wurde dann numerisch die zu erwartende Endgröße der Kristallite gemäß Gleichung (4-34) bestimmt und mit den Messwerten verglichen. Basierend darauf konnte der Wert von J^s weiter angepasst und die Prozedur wiederholt werden, bis die gemessene Kristallitgrößen auf ± 1 nm genau wiedergegeben wurde.

Abbildung 5-16 zeigt die dabei erhaltenen Werte für die Keimverzögerungszeit τ , die Wachstumsgeschwindigkeit v und die stationäre Keimbildungsrate J^s in Abhängigkeit der Temperatur als Arrhenius-Darstellung. Die Anpassungen wurden sowohl für $J(t) = J_0$ als auch für $J(t) = J_K$ vorgenommen. Aufgrund der manuellen Anpassung an die Endgröße der Kristallite wurde auf eine Angabe von Messfehlern der Einzelwerte verzichtet. Bei allen Parametern ist die vorhergesagte Arrhenius-Abhängigkeit zu erkennen. Abweichungen von der Linearität treten sowohl nach unten als auch nach oben auf, was auf zufällige Schwankungen und keinen systematischen Fehler schließen lässt. Generell ist die Linearität der mit J_0 angepassten Funktionen besser. Die analytische Lösung nach Kashchiev reagiert offenbar empfindlicher auf Unregelmäßigkeiten des Verhältnisses aus Keimverzögerungszeit und der Gesamtdauer des Kristallisationsvorgangs. Außerdem fällt auf, dass, vor allem unter Verwendung der Kashchiev-Lösung, bei allen Graphen der

Messpunkt bei der höchsten verwendeten Kristallisationstemperatur stark von der Linearität abweicht. Dieses Verhalten lässt sich durch den zunehmenden Einfluss der Aufheizphase bei höheren Temperaturen erklären, welches bereits in Abschnitt 5.2.3 diskutiert wurde. Deshalb wurde der letzte Punkt bei der linearen Anpassung vernachlässigt.

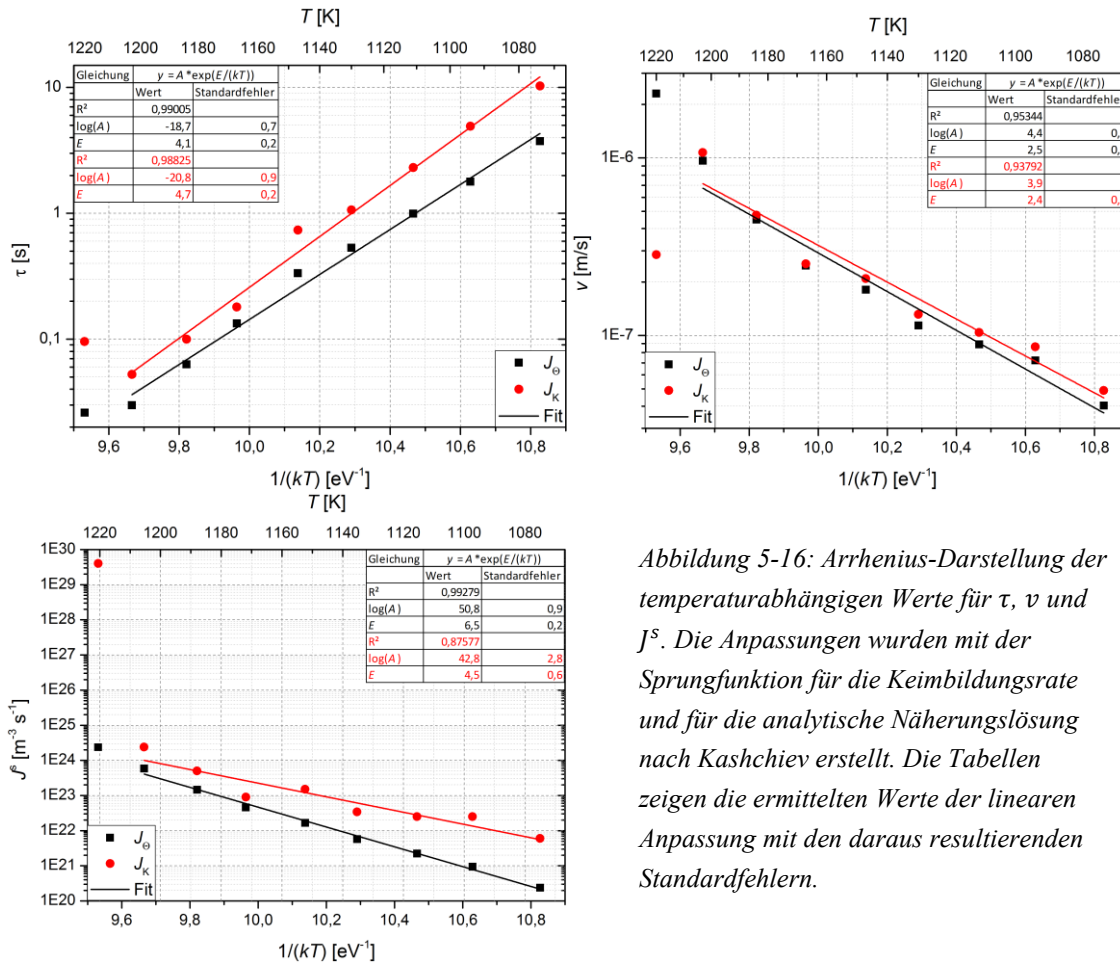


Abbildung 5-16: Arrhenius-Darstellung der temperaturabhängigen Werte für τ , v und J^s . Die Anpassungen wurden mit der Sprungfunktion für die Keimbildungsrate und für die analytische Näherungslösung nach Kashchiv erstellt. Die Tabellen zeigen die ermittelten Werte der linearen Anpassung mit den daraus resultierenden Standardfehlern.

Zunächst sollen die aus den Anpassungen extrahierten Aktivierungsenergien betrachtet werden. Es fällt auf, dass die Aktivierungsenergie für die Keimbildung $E_\tau = \Delta g^*$ stark von der Aktivierungsenergie für das Wachstum abweicht, was die in Kapitel 3 vorgeschlagene physikalische Trennung zwischen Wachstums- und Keimbildungsmechanismus unterstützt. Für die Wachstumsgeschwindigkeit erhält man unter Verwendung beider Modelle innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Energie. Diese gliedert sich auch sehr gut in das Wertespektrum ein, welches man in der Literatur sowohl für SPC als auch SPE bei niedrigen Temperaturen findet. Man kann also davon ausgehen, dass der Wachstumsmechanismus wirklich über einen weiten Temperaturbereich mit einer einzigen Aktivierungsenergie beschrieben werden kann. Für das vorliegende Material ergibt sich somit

$$\Delta g_v^* = (2,5 \pm 0,2) \text{ eV.}$$

In Tabelle 5-1 sind die ermittelten Aktivierungsenergien für die Keimbildung aufgelistet. Im Gegensatz zu denen für das Wachstum sind diese deutlich stärker modellabhängig. Generell liefert das Modell mit der Sprungfunktion eine etwas geringere

Aktivierungsenergie für die Keimverzögerungszeit, dafür aber eine höhere für die Keimbildungsrate. Dieses Verhalten ist mit der klassischen Keimbildungstheorie nicht zu erklären, da sich beide Werte eigentlich nur durch die freie Energie des kritischen Keims ΔG_c unterscheiden sollten (siehe Tabelle 4-4). Man erhält für die Anpassung mit der Sprungfunktion $\Delta G_c = 2,4 \text{ eV}$, während die Kashchiv-Theorie $\Delta G_c = -0,2 \text{ eV}$ liefert. Während der erste Wert mit der Literatur vereinbar wäre, würde der zweite Wert bedeuten, dass das amorphe Material eine energetisch günstigere Morphologie besäße als das Kristalline. Eine Umwandlung würde nicht stattfinden, was natürlich der Praxis widerspricht.

	$E_{js} [\text{eV}]$	$E_\tau = \Delta g^* [\text{eV}]$	$\Delta G_c [\text{eV}]$
J_θ	$6,5 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,4$
J_K	$4,5 \pm 0,6$	$4,7 \pm 0,2$	$-0,2 \pm 0,8$

Tabelle 5-1: Ermittelte Aktivierungsenergien für die Keimbildung und die resultierende kritische Keimenergie.

Die Energien für die stationäre Keimbildungsrate ließen sich zumindest für das Kashchiv-Modell innerhalb der Fehlermargen mit der Literatur vereinbaren. Der für die Sprungfunktion erhaltene Wert von $6,5 \text{ eV}$ liegt zwar auch noch unter dem Wert von Olson et al., jedoch unterscheidet sich letzterer durch die Vernachlässigung der Keimverzögerung stark von den anderen Literatur-Werten, und hat deshalb wenig Relevanz. Die gemessene Aktivierungsenergie für die Keimbildung $E_\tau = \Delta g^*$ ist dagegen für beide Modelle etwa $1...2 \text{ eV}$ höher als erwartet und damit Ursache für die negative kritische Keimenergie im Kashchiv-Fall. Vergleiche können an dieser Stelle allerdings nur mit Werten aus dem Niedrigtemperatur-Bereich (bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt werden, da es für so hohe Temperaturen, wie in dieser Arbeit untersucht, noch keine anderen Arbeiten gibt. Um die Ursache dieser Abweichung zu klären, wurden diverse Szenarien durchgespielt:

- Wären die erzeugten Temperaturen falsch bestimmt worden und müsste die zugrunde liegende Skala gestreckt oder gestaucht werden, würde das alle erhaltenen Energien gleichermaßen erhöhen oder erniedrigen. Ein Offset der Skala dagegen müsste zum einen sehr groß sein um merklichen Einfluss zu haben (100 K und mehr) und würde zum anderen die Arrheniusabhängigkeit verschlechtern. Da aber zwei der drei charakteristischen Energien sinnvolle Werte liefern und ein Temperaturfehler $>10 \%$ unwahrscheinlich ist, liegt die Ursache nicht in Unsicherheiten bei der Temperaturbestimmung.
- Sollte der Fehler, welcher durch die endliche Temperaturanstiegszeit entsteht, nicht zu vernachlässigen sein, würde das dazu führen, dass davon schnellere Kristallisationen stärker betroffen wären als langsame. Somit würden bei hohen Temperaturen im Realfall noch größere Keimverzögerungszeiten entstehen, was zu einem unterschätztem Δg^* führen würde.
- Es wurde außerdem mittels der Keimbildungssimulation untersucht, welchen Fehler eine nicht-konstante Temperatur während der Kristallisation auf das scheinbare τ hätte.

Hierfür wurde der zeitabhängige kristalline Anteil für verschiedene abfallende oder ansteigende Temperaturen berechnet und anschließend durch das einfache JMAK-Modell mit der Sprungfunktion als Keimbildungsrate angepasst. Für die Arrhenius-Auswertung wurde dann fälschlicherweise von einer konstanten Temperatur ausgegangen. Es stellte sich heraus, dass eine veränderliche Temperatur immer zu einer scheinbar geringeren Aktivierungsenergie für die Keimverzögerungszeit führen würde. Die Energie für die charakteristische Kristallisationszeit würde dagegen bei fallender Temperatur zunehmen und umgekehrt. Dies kommt als Fehlerursache somit auch nicht in Frage.

- Auch wäre es vorstellbar, dass der Keimbildung inhomogenes Material zugrunde liegt. Beispielsweise könnten Relaxationsmechanismen (siehe Kapitel 3.4) vor der Kristallisation verschiedene Punkte im Material unterschiedlich stark beeinflusst haben, wenn diese nicht zur gleichen Zeit begannen zu keimen. Dies würde letztendlich zu einer Verteilung von Aktivierungsenergien für die Keimbildung führen, weshalb der exponentielle Term in den Anlagerungs- bzw. Abgaberaten (Gleichung (4-7)) mit dem Integral über eine entsprechende Häufigkeitsverteilung $H(\Delta g^*)$ ersetzt werden müsste: $\exp(-\Delta g^*/kT) \rightarrow \int H(\Delta g^*) \exp(-\Delta g^*/kT) d\Delta g^* / \int H(\Delta g^*) d\Delta g^*$. Nimmt man für H der Einfachheit halber eine Gaußverteilung mit einer $1/e$ -Breite ΔH an, lässt sich das Integral analytisch lösen und die Aktivierungsenergie transformiert sich gemäß $\Delta g^* \rightarrow \Delta g^* - \Delta H^2/(4kT)$. Abgesehen von der nicht mehr gegebenen Arrheniusabhängigkeit, würde die Energie also kleiner werden, womit auch diese Erklärungsmöglichkeit der Messwerte ausgeschlossen ist.

Um zu überprüfen, ob es sich bei der Anomalie in der Aktivierungsenergie für die Keimbildung um ein reines Hochtemperatur-Phänomen handelt, wurden Messdaten aus früheren Arbeiten von Horle [194] (2013) und Bikowski [47] (2010) im Niedrigtemperatur-Bereich ausgewertet, die das gleiche a-Si untersuchten. Das Material wurde in derselben Elektronenstrahlverdampfungsanlage bei ungefähr gleichem Arbeitsdruck hergestellt. Die Abscheiderate lag bei allen Materialien zwischen 250 nm/min und 300 nm/min (genauer als bis auf 50 nm/min lassen sich die Raten in diesem Bereich kaum einstellen). Alle Materialien waren nominell undotiert und wurden direkt auf Glassubstraten (Borofloat 33, Quarz) abgeschieden. Die Abscheidetemperatur lag bei Horle und in dieser Arbeit bei 250 °C, bei Bikowski dagegen bei 300 °C und wurde mit einem anderen Thermoelement vermessen.

Die Messdaten wurden der Einfachheit halber mit der JMAK-Form des kristallinen Anteils unter Verwendung der Sprungfunktion für die Keimbildungsrate durchgeführt. Für die Kristallitgrößen wurden die in dieser Arbeit erhaltenen Daten zugrunde gelegt und extrapoliert. Bei Horle wurde der SPC-Vorgang von 600 °C...700 °C in situ durch XRD-Messung verfolgt. Die erhaltenen Kristallisationskurven lassen sich, vor allem bei hohen kristallinen Anteilen, nur sehr schlecht mit der JMAK-Form anpassen, was aber vermutlich

an einer fehlerhaften Auswertung der Diffraktogramme liegt¹⁴. Bei Bikowski wurde die Kristallisation durch zeitaufgelöste Transmissionsmessung von 580...620 °C verfolgt. Die erhaltenen Kurven stimmen sehr gut mit der erwarteten JMAK-Form überein. Abbildung 5-17 zeigt die erhaltenen Kenngrößen zusammen mit den Messungen aus dieser Arbeit. Halbtransparente Punkte markieren Messungen, bei denen die Kristallisation vermutlich schon von der Aufheizphase beeinflusst wurde. Die Geraden und tabellierten Werte zeigen die Ergebnisse der Arrhenius-Anpassung der Daten von Bikowski. Sehr gut ist zu erkennen, dass sowohl die Wachstumsgeschwindigkeit als auch die stationäre Keimbildungsrate über den kompletten Temperaturbereich von 580...950 °C näherungsweise mit ein und derselben Arrheniusabhängigkeit zu beschreiben sind. Für die Keimverzögerungszeit ergibt sich dagegen bei Bikowski eine um 1,5 eV niedrigere Aktivierungsenergie als im vermessenen Hochtemperaturbereich. Geht man davon aus, dass diese Messdaten korrekt sind, tritt offenbar bei hohen Temperaturen ein Effekt auf, welcher im Anfangsstadium der Keimbildung ($j < j_c$) Energie benötigt.

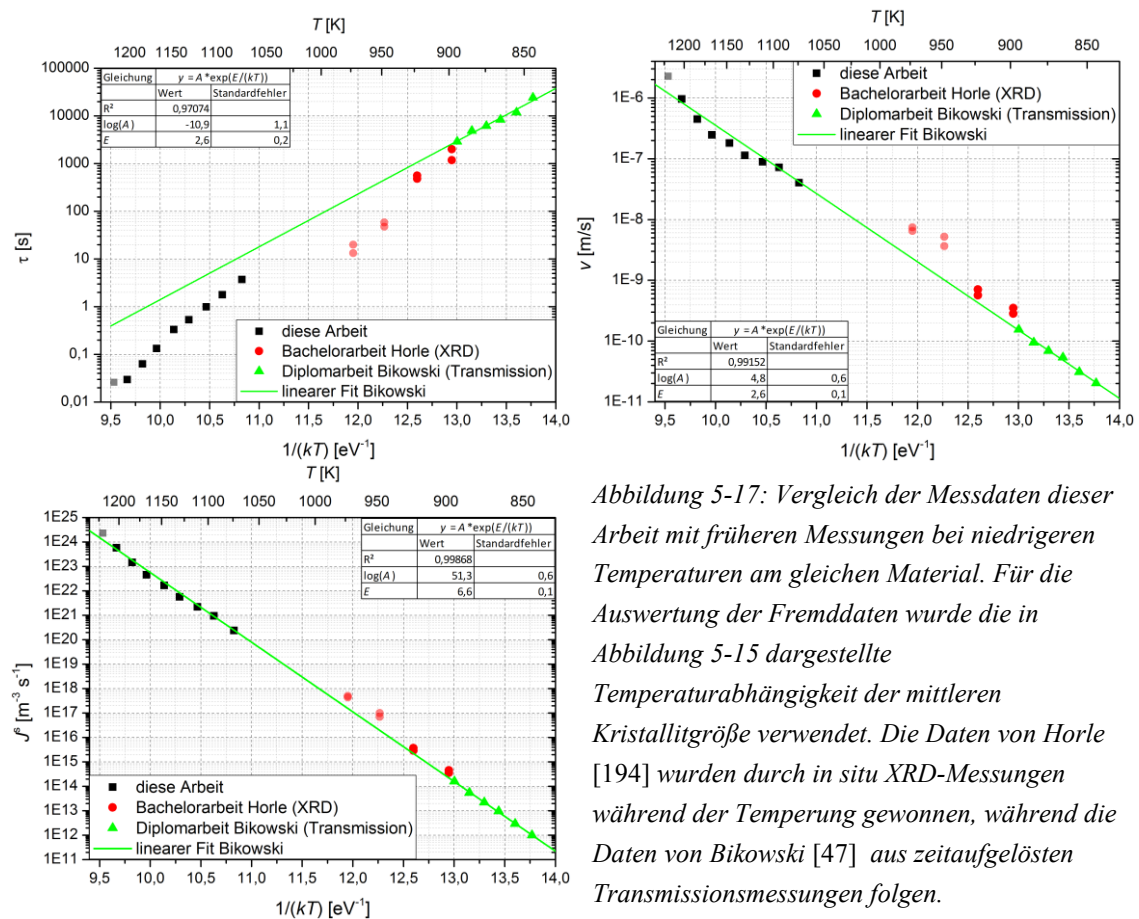


Abbildung 5-17: Vergleich der Messdaten dieser Arbeit mit früheren Messungen bei niedrigeren Temperaturen am gleichen Material. Für die Auswertung der Fremddaten wurde die in Abbildung 5-15 dargestellte Temperaturabhängigkeit der mittleren Kristallitgröße verwendet. Die Daten von Horle [194] wurden durch in situ XRD-Messungen während der Temperung gewonnen, während die Daten von Bikowski [47] aus zeitaufgelösten Transmissionsmessungen folgen.

Eine mögliche Erklärung dafür wären Relaxationsprozesse, welche beim hiesigen Material bereits dokumentiert wurden (Kapitel 2.3.3) und auch in der Literatur zu finden sind [73,77,98,126,195–197]. Häufig werden solche Vorgänge durch DSC vermessen, bei der das Material definiert geheizt und der auftretende Wärmestrom zeitaufgelöst registriert wird. Anhand der auftretenden Wärme noch vor der Kristallisation wurden Relaxationen

¹⁴ Es wurde lediglich das normierte Maximum des <111>-Reflexes über der Zeit aufgetragen.

nachgewiesen und quantifiziert. Die meisten Untersuchungen zu dieser Thematik werden im Sinne struktureller Relaxationen mit einem kontinuierlichen Spektrum aus Aktivierungsenergien interpretiert, weshalb sich die zeitliche Änderung der zu messenden Größe (z. B. gespeicherte Spannungsenergie, Defektdichte, Bindungswinkeländerung) aus der Überlagerung mehrerer exponentiell abklingender Prozesse ergibt [73]. Für amorphes Silizium stellte sich dabei heraus, dass die Relaxation über einen Temperaturbereich von 200...500 °C (wobei höhere Temperaturen nicht untersucht wurden) näherungsweise durch nur eine mittlere Reaktionsrate beschrieben werden kann [195]. Die Abklingkonstanten der bei den verschiedenen Temperaturen dominierenden Prozesse zeigen zwar stark unterschiedliche Aktivierungsenergien [73,195] welche aber durch die ebenfalls stark abweichenden Vorfaktoren ausgeglichen werden und somit immer im Größenordnungsbereich von einigen zehn bis hundert Sekunden liegen [73,126]. In der Literatur findet man diesen Effekt allgemein unter dem Begriff Meyer-Neldel-Regel [198]. Da Kristallisationen unterhalb von 650 °C deutlich mehr Zeit in Anspruch nehmen, wäre es denkbar, dass hier eventuelle Relaxationen des Materials bereits zum Teil abgeschlossen sind, während sie bei höheren Temperaturen quasi zeitgleich mit der Phasenumwandlung stattfinden. In diesem Rahmen erscheint es auch sinnvoll, dass hauptsächlich die gemessene Keimverzögerungszeit beeinflusst wird, da Material, welches bereits als kristalliner Keim vorliegt, nicht mehr relaxieren kann. Ein Vortempnern des amorphen Materials bei 500 °C für eine Stunde hatte keinen Einfluss auf das gemessene Δg^* , was jedoch dadurch erklärt werden kann, dass bei den höheren Kristallisationstemperaturen andere Relaxationsprozesse aktiviert werden. Ein Indiz für das Vorhandensein von Relaxationskomponenten, welche erst bei hohen Temperaturen aktiviert werden können, ist die Differenz zwischen theoretisch vorhergesagtem und experimentell erreichten Relaxationsstadien. Während Modellierungen auf eine Dispersion der Bindungswinkel im vollständig relaxierten amorphen Material von 6,6° [199] hindeuten, wurden durch konventionelles Tempnern bis 600 °C lediglich 7,7° [199] bzw. 9,0° [200] erreicht. Höhere Temperaturen bei niedrigen Heizraten führen bereits zur Kristallisation des Materials. Untersuchungen, bei denen der Einfluss der Relaxation auf das Kristallisationsverhalten untersucht wurde, beschäftigen sich hauptsächlich mit der Epitaxiegeschwindigkeit. Hier widersprechen sich die Autoren untereinander und teilweise auch ihren eigenen früheren Arbeiten [98,126,201]. Teilweise konnte ein Einfluss des Relaxationszustandes auf die Epitaxie festgestellt werden, teilweise nicht. Hinweise auf einen Einfluss von Relaxationsprozessen auf die gemessenen Keimverzögerungszeiten wurden auch von Sontheimer et al. schon gefunden [29].

Letztendlich kann aber aufgrund der vorliegenden Ergebnisse keine sichere Aussage über die Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der Keimverzögerungszeit getroffen werden, da die vorgestellten Messungen auch die ersten bei solch hohen Temperaturen sind.

Legt man die von Bikowski für das Kashchiv-Modell gemessene Aktivierungsenergie der Keimbildung von $\Delta g^* = (2,6 \pm 0,3) \text{ eV}$ zugrunde, ergibt sich mit den vorliegenden Hochtemperatur-Daten $\Delta G_c = (1,9 \pm 0,9) \text{ eV}$, was sich sehr gut in das Spektrum der Literaturwerte eingliedert. Der hohe Fehler resultiert dabei aus der sehr hohen

Empfindlichkeit des Kashchiew-Modells auf die konkret gemessene Kurvenform und sollte nicht überbewertet werden. Insofern liefert die klassische Keimbildungstheorie zumindest für größere Keime ($j \gtrsim j_c$) eine korrekte Beschreibung des realen Kristallisationsverhaltens mit Aktivierungsenergien über einen Temperaturbereich von fast 400 K. Auf Basis dieser Werte können nun mit den Gleichungen aus Tabelle 4-4 und Gleichung (4-40) aus den Messungen die restlichen fehlenden Parameter extrahiert werden, welche nötig sind um die Gesamtkinetik der Festphasenumwandlung von Silizium zu beschreiben.

Δg^* [eV]	Δg_v^* [eV]	σ [mJ/m ²]	$\log(\nu)$ [log(Hz)]	$\log(\nu_v)$ [log(Hz)]
$2,6 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,2$	196 ± 31	$13,8 \pm 2,8$	$13,4 \pm 1,0$

Tabelle 5-2: Aus den Messungen zur Diodenlaserkristallisation extrahierte Materialparameter. Es wurde die Kashchiew-Lösung für die Keimbildungsrate verwendet. Δg^* stammt aus [47] und wurde für das gleiche Material ermittelt. Die Fehler ergeben sich aus Anpassungsungenauigkeiten in der Arrhenius-Darstellung.

Tabelle 5-2 zeigt die so ermittelten Werte für die Kashchiew-Näherung. Die Fehler basieren allein auf der Nicht-Idealität der linearen Fits in der Arrhenius-Darstellung. Es ist zu beachten, dass σ und ν nicht aus der Temperaturabhängigkeit der Keimverzögerungszeit bestimmt wurden, da diese die oben diskutierte Abnormität zeigt. Die Werte folgen stattdessen aus der Temperaturabhängigkeit der stationären Keimbildungsrate und Annahme der Aktivierungsenergie Δg^* aus [47]. Man erkennt, dass innerhalb der Fehlergrenzen weder bei den Aktivierungsenergien noch bei den Anlagerungsfrequenzen signifikante Unterschiede zwischen Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus zu erkennen sind, wie es aus der Auswertung einiger Literaturstellen hervorgeht (siehe Kapitel 4.4). Prinzipiell sind aber alle kinetischen Parameter gut mit der Literatur vereinbar.

5.3. Festphasenepitaxie bei hohen Temperaturen

In diesem Kapitel soll die Möglichkeit von Festphasenepitaxie bei hohen Temperaturen evaluiert werden, wie man sie durch Diodenlaserbestrahlung von amorphen Siliziumschichten bei konstanter Leistung erzeugen kann.

5.3.1. Abschätzen von Epitaxieweiten

Beim Erwärmen amorphen Siliziums, welches an kristallines Silizium grenzt, konkurriert die stattfindende Homoepitaxie immer mit Keimbildungsprozessen. Um diese vorherzusagen, muss wegen der instationären Temperaturverhältnisse bei der Diodenlaserbestrahlung die numerische Simulation der Kinetik (Kapitel 4.1.3) verwendet werden. Eine quantitativ belastbare Analyse ist aber aufgrund der großen Fehlergrenzen der in Kapitel 5.2.5 extrahierten Materialparameter für das in dieser Arbeit untersuchte a-Si nur schwer möglich. Vor allem die große Unsicherheit der Grenzflächenenergie σ kann die stationäre Keimbildungsrate je nach Temperatur um einige Größenordnungen ändern. Hinzu kommt noch die gemessene Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der Keimverzögerungszeit. Selbst in der Literatur existiert kein einziger Parametersatz, welcher ganzheitlich mit der CNT übereingebracht werden könnte, was schon in Kapitel 4.4

erläutert wurde. Um den Realfall trotzdem möglichst genau annähern zu können, wurden die in dieser Arbeit ermittelten Parameter für hohe Temperaturen aus Tabelle 5-2 zur Simulation verwendet. Da diese aber zu kleine Keimverzögerungszeiten aufgrund deren Anomalie liefern, wurden ν und σ innerhalb ihrer Fehlergrenzen leicht angepasst ($\log(\nu) = 12,3 \log(\text{Hz})$, $\sigma = 180 \text{ mJ/m}^2$). Sowohl die errechneten Keimverzögerungszeiten als auch die stationären Keimbildungsraten weichen somit nie mehr als um einen Faktor 4 von den gemessenen Hochtemperaturwerten ab. Die kinetischen Parameter des Wachstums wurden nicht modifiziert. Bei tiefen Temperaturen bis hinunter zu 600°C errechnen sich für die Wachstumsgeschwindigkeit und Keimverzögerungszeit Werte, wie sie auch von Bikowski [47] gemessen wurden. Lediglich die berechnete stationäre Keimbildungsrate ist bei 600°C um 3 Größenordnungen zu groß. Der dadurch entstehende Fehler in der Berechnung des kristallinen Anteils sollte aber klein sein, da die stationäre Keimbildungsrate von 600°C bis zu den für die Diodenlaserkristallisation relevanten Temperaturen um 8 oder mehr Größenordnungen ansteigt. Vergleichend wurden die Simulationen für einen Parametersatz durchgeführt, welcher die von Köster gemessenen Werte in [26] recht gut wieder gibt. Dieser stimmt nicht ganz mit dem in Tabelle 4-5 genannten Satz überein, da bei deren Erstellung die Keimverzögerungszeit nicht mit ausgewertet wurde. Es mussten deshalb leichte Anpassungen der Anlagerungsfrequenzen und Grenzflächenspannungen vorgenommen werden, um alle berichteten Werte von τ , J^s und ν möglichst gut wiederzugeben ($\log(\nu) = 14,5 \log(\text{Hz})$, $\log(\nu_v) = 16,5 \log(\text{Hz})$, $\sigma = 215 \text{ mJ/m}^2$).

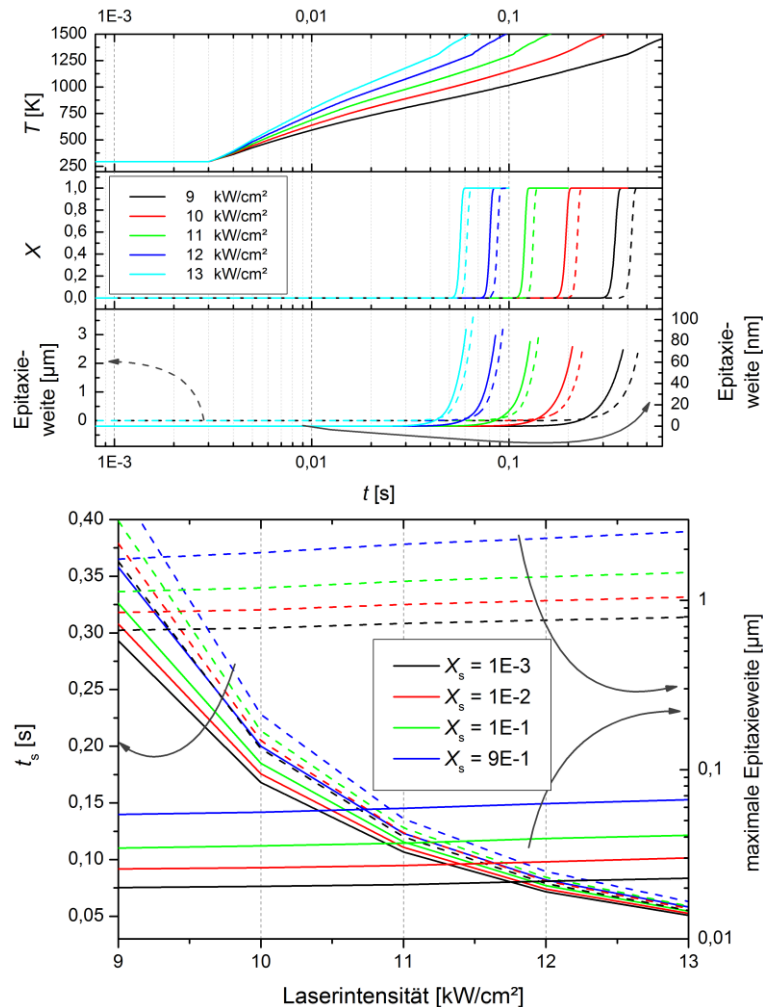


Abbildung 5-18: Simulierter kristalliner Anteil und Epitaxiefortschritt bei Diodenlaserbestrahlung von 575 nm a-Si auf einem Wafer bei verschiedenen Leistungen. Gestrichelte Kurven: kinetische Parameter extrahiert aus [26].

Durchgezogene Kurven: in dieser Arbeit ermittelte Parameter. Oben: zeitlicher Verlauf der Oberflächentemperatur, des kristallinen Anteils und der Epitaxieweite. Unten: Verstrichene Zeit und Epitaxieweite beim Erreichen der angegebenen kristallinen Anteile.

Abbildung 5-18 zeigt die Ergebnisse dieser Simulation. Es wurde der zeitliche Verlauf der Temperatur für verschiedene Laserintensitäten an der Oberfläche im Zentrum des bestrahlten Bereiches berechnet. Basierend darauf wurden die kinetischen Simulationen für die Keimverteilung durchgeführt und der zeitliche Verlauf des kristallinen Anteils und der Epitaxieweite dargestellt (Abbildung 5-18 oben, man beachte die logarithmische Zeitskala). Unter der Annahme, dass die Epitaxiefront bei einem kritischen Wert des spontan gebildeten kristallinen Anteils X_s zu stehen kommt, wurde außerdem die Zeit bis zum Erreichen dieses Wertes t_s und die bis dahin erreichte Epitaxieweite visualisiert (Abbildung 5-18 unten). Es ist deutlich zu erkennen, dass trotz des starken Temperaturanstiegs ab 3 ms noch keine Kristallisation aber auch kein signifikantes epitaktisches Wachstum einsetzt. Erst nachdem Temperaturen von 1200 K bis 1500 K erreicht wurden, beginnt merklich die Phasenumwandlung. Dies stimmt gut mit den experimentellen Erfahrungen überein, nach denen die Umwandlung bei Temperaturen um die 1300 K im Millisekundenbereich stattfindet (Kapitel 3.4.2).

Während der Verlauf des kristallinen Anteils sich für die beiden gewählten Parametersätze nur schwach unterscheidet, differieren die Epitaxieweiten um mehr als eine Größenordnung, zeigen aber prinzipiell einen ähnlichen Verlauf. Beiden Parametersätzen ist

gemein, dass sich die maximal mögliche Epitaxieweite für einen festgelegten kristallinen Anteil mit steigender Laserintensität kaum ändert bzw. wenig zunimmt. Dies stimmt beispielsweise mit den experimentellen Befunden von Pécz et al. überein, die eine Zunahme der mittleren Kristallitgröße mit höherer Leistung bei Blitzlampenbestrahlung (20 ms) fanden [202]. Für eine von Anfang an konstante Temperatur von 600 °C (hier nicht gezeigt) erhält man jedoch in beiden Fällen höhere Epitaxieweiten als bei allen gezeigten Laserintensitäten¹⁵. Eine konstante Temperatur von 700 °C (hier nicht gezeigt) liefert Werte welche denen für 9 kW/cm² entsprechen, also kleiner als bei 600 °C sind und damit den Erfahrungen für die Kristallitgröße bei aus Kapitel 5.2.4 entsprechen. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass sich bei kleinen Temperaturanstiegen $\partial T/\partial t$ während der langen Anfangsphase bei niedrigen Temperaturen schon viele sehr kleine, teilweise schon überkritische Keime bilden können, obwohl noch kein merkliches epitaktisches Wachstum stattfindet. Das nötige Wachstum zur Erzeugung eines kritischen Keims von unter 100 Atomen (Durchmesser < 1 nm) ist viel kleiner als das Wachstum welches für Keime benötigt wird, die merklich zum kristallinen Anteil beitragen (z. B. Durchmesser 40 nm, 1.000.000 Atome). Ein Teil der Keimverzögerungszeit ist damit schon verstrichen. Sobald höhere Temperaturen erreicht werden, können die überkritischen Keime sofort loswachsen und hemmen somit früher das epitaktische Wachstum als bei großem $\partial T/\partial t$. Vergleicht man allerdings konstante Temperaturen ohne Anstiegszeit miteinander nimmt die Epitaxieweite mit steigender Temperatur ab, da die Keimbildung gegenüber dem Wachstum immer mehr bevorzugt wird. Auch wenn die errechneten Absolutwerte nur wenig Aussagekraft besitzen, sind die vorhergesagten Tendenzen der Simulation offenbar recht sicher, da sie bei beiden verschiedenen Sätzen von Materialparametern gleich sind. Auch kann mit Sicherheit die Aussage getroffen werden, dass beim hier untersuchten Material deutlich geringere Epitaxieweiten zu erwarten sind als bei dem von Köster untersuchten, da sich die Wachstumsgeschwindigkeit recht sicher bestimmen ließ und diese auch für niedrige Temperaturen gute Übereinstimmung mit den Messungen von Bikowski [47] zeigte.

5.3.2. Festphasenepitaxie bei amorphisierten Wafern

Da bei der SPE die Grenzfläche zwischen amorphem und kristallinem Material eine große Rolle spielt [12,203–206], wurden einkristalline Siliziumwafer verschiedener Kristallorientierung durch Ionenimplantation von Ar⁺-Ionen am Teilchenbeschleuniger „ROMEO“ der Friedrich-Schiller-Universität Jena amorphisiert. Diese Proben wurden anschließend mit dem Diodenlaser bestrahlt, um die Festphasenepitaxie bei hohen Temperaturen unter idealen Bedingungen nachzuweisen. Für die Implantation wurden Ionen mit Energien von 50...740 keV in verschiedenen Dosen verwendet. Die Proben mussten dabei auf ca. 80 K abgekühlt werden, um eine Ausheilung während der Implantation zu vermeiden. Es wurde unter 7° Einfallswinkel gearbeitet, damit kein Kanalisieren der Ionen entlang des Kristallgitters auftritt. Um den Amorphisationsgrad

¹⁵ Dies ist umso erstaunlicher, da die stationäre Keimbildungsrate in diesem niedrigen Temperaturbereich schon zu hoch angesetzt wurde.

abzuschätzen, wurden Simulationen der Implantation mit der Software SRIM-2011 durchgeführt und anhand der berechneten Ion-Atom-Kollisionen die Anzahl der deplatzierten Atome (hier Fehlstellen genannt) für jede Implantationsenergie ausgegeben.

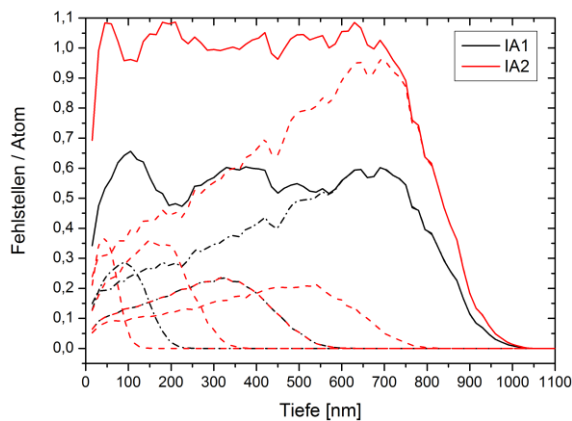


Abbildung 5-19: Mit SRIM-2011 berechnete Amorphisation der Siliziumwafer bei Implantation von Ar^+ -Ionen verschiedener Energie. Die gestrichelten Kurven entsprechen den Werten der Einzelimplantationen bei einer spezifischen Energie. Die durchgezogenen Kurven sind die kumulierten Werte. IA1 und IA2 bezeichnen die beiden Probenreihen.

Abbildung 5-19 zeigt die so errechneten Fehlstellen pro Gitteratom für zwei verschiedene Probenreihen IA1 und IA2. Laut SRIM-Handbuch [207] bedeutet eine Fehlstelle pro Atom eine vollständige Amorphisation des Materials. Allerdings wird auch angemerkt, dass der verursachte Schaden im Gitter durch das Programm unterschätzt wird, da bei jeder berechneten Teilchenbewegung von einem idealen Gitter ausgegangen wird, Schädigungen durch vorangegangene Teilchen also ignoriert werden. Außerdem wird $T = 0\text{ K}$ angenommen. Es ist zu erkennen, dass bei der ersten Implantationsreihe IA1 das Fehlstellenprofil schwächer und inhomogener ausgeprägt ist, da hier weniger Energien und niedrigere Dosen verwendet wurden. Auch könnten im Material noch kleinste kristalline Bereiche vorhanden sein. Bei IA2 sollte man von einer vollständig amorphen Phase ausgehen können. Ein signifikanter Abfall der Fehlstellenkonzentration fand bei beiden Serien nach ca. 800 nm statt. Die Wafer der Serie IA1 wurden außerdem mit Raman-Spektroskopie untersucht. Im amorphisierten Bereich war noch ein sehr kleiner Peak bei 520 cm^{-1} zu erkennen, der aber wahrscheinlich von der großen Eindringtiefe des verwendeten 785 nm Anregungslasers herrührt. Sowohl bei IA1 als auch bei IA2 wurden tiefenabhängige EBSD-Aufnahmen vorgenommen. Hierzu wurde zuerst mit einem fokussierten Ionenstrahl keilförmig Material im amorphisierten Bereich abgetragen. Anschließend wurde ein EBSD-Bild der Keiloberfläche aufgenommen, welches somit die Tiefeninformation enthielt. Dieses Bild wurde mit einer AFM-Vermessung des Keils korreliert, sodass jedem Punkt des EBSD-Bildes eine Materialtiefe zugeordnet werden konnte. Die so vermessene Amorphisationstiefe betrug für IA1 (520 ± 60) nm und für IA2 (600 ± 100) nm, war also etwas kleiner als der theoretisch berechnete Abfall der Fehlstellenkonzentration. Im amorphisierten Silizium konnten keine kristallinen Bereiche mehr nachgewiesen werden. Allerdings betrug die laterale Auflösung der Scans auch nur rund 250 nm. Der wirkliche „Grad der Amorphisation“ kann mit dieser Auflösung natürlich nicht nachgewiesen. Trotz der unterschiedlichen Vorhersagen der SRIM-Rechnungen bzgl. der Fehlstellendichte konnten im EBSD keine Unterschiede zwischen den amorphen Bereichen von IA1 und IA2 beobachtet werden.

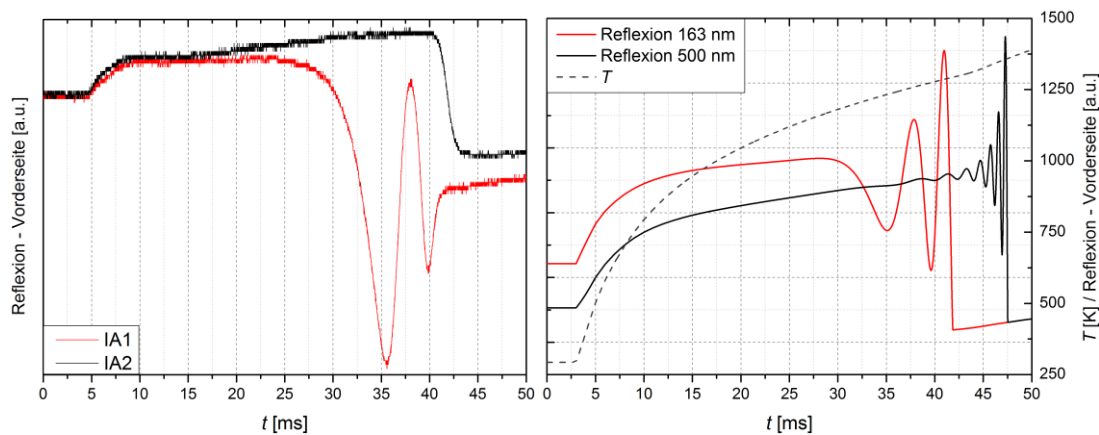


Abbildung 5-20: Gemessene (links) und berechnete (rechts) TRR-Signale bei der Bestrahlung von amorphen Wafern mit 14 kW/cm^2 . Die Berechnungen wurden für zwei verschiedenen a-Si-Dicken durchgeführt. Außerdem ist die zugrunde gelegte Temperaturkurve zu sehen.

Abbildung 5-20 links zeigt exemplarisch gemessene Reflexionssignale bei der Diodenlaserbestrahlung solcher amorphen Proben. Die Bestrahlungsintensität lag bei den gezeigten Kurven bei 14 kW/cm^2 . Es ist zu erkennen, dass sich die Kurven der Serie IA1 stark von der Serie IA2 unterscheiden. Während bei IA1 Interferenzerscheinungen zu sehen sind, wie man sie bei einem SPE-Vorgang mit ebener Phasenfront erwartet [41,42], zeigt IA2 das klassische Bild einer spontanen SPC-Umwandlung. Nach ca. 43 ms sind beide Bereiche vollständig kristallisiert. Die gezeigten Kurven ergaben sich in der qualitativ gleichen Form auch unter längeren Bestrahlungen bei niedrigeren Intensitäten bis hin zu 8 s Bestrahlungsdauer. Der Verlauf wurde lediglich über den entsprechenden Zeitbereich gestreckt. EBSD-Messungen an den so kristallisierten Bereichen bestätigten eindeutig die Ergebnisse der TRR-Messungen: Alle Bereiche der Serie IA1 waren epitaktisch kristallisiert, während bei IA2 lediglich nanokristallines Material gefunden werden konnte.

Abbildung 5-20 rechts zeigt berechnete TRR-Verläufe bei einer Bestrahlung amorpher Wafer mit 14 kW/cm^2 und unterschiedlichen a-Si-Dicken. Aufgrund der nicht genau bekannten optischen Parameter des amorphen Materials und der Schichtdicke können keine exakten Temperatur-Vorhersagen gemacht werden. Die Temperatursimulation wurde daher für 500 nm a-Si mit den Parametern des in dieser Arbeit verwendeten EBE-Materials durchgeführt. Für die TRR-Simulation wurde die Wachstumsgeschwindigkeit nach Gleichung (4-26) und mit den Parametern für IA-a-Si von Olson et al. (siehe Tabelle 4-5) angesetzt.

Vergleicht man die Signalverläufe mit den experimentellen Daten stellt man fest, dass bei der Serie IA1 effektiv nur ca. 160 nm durch vertikale SPE kristallisiert sein können, da sonst deutlich mehr Interferenzmuster sichtbar sein müssten. Außerdem ist ersichtlich, dass entgegen der theoretischen Vorhersage die Amplitude des Interferenzmusters mit zunehmender Zeit kleiner statt größer wird und dass die Kurve während der Kristallisation viel tiefer liegt als erwartet. Diese Effekte können nicht durch Ungenauigkeiten (im sinnvollen Rahmen) in den verwendeten optischen, thermischen und kinetischen Parametern hervorgerufen werden. Beide Phänomene können jedoch damit erklärt werden,

dass das Material bei IA1 nicht vollständig amorphisiert war und sich das Interferenzmuster der vertikalen SPE mit dem Reflexionsabfall der SPC überlagert. Der Interferenzkontrast wird dadurch mit zunehmender Zeit schwächer (kleinere Amplitude) und die Reflektivität insgesamt fällt geringer aus. Auch die messbare Epitaxieweite wird kleiner, da tieferliegende Bereiche durch SPC kristallisieren können und die SPE erst von dort beginnt. Insbesondere fällt auf, dass die SRIM-Rechnungen einen besonders schwach amorphisierten Bereich bei ca. 200 nm Tiefe vorhergesagt haben, was gut mit den Reflexionssignavorhersagen korrelieren würde.

Zusammenfassend kann aus dieser Art von Experimenten die Schlussfolgerung gezogen werden, dass mit dem entwickelten Messaufbau SPE bei hohen Temperaturen nachgewiesen werden kann. Für das hier mit Ionenimplantation hergestellte Material können ca. 160 nm epitaktisch innerhalb weniger Millisekunden durch Diodenlaserbestrahlung gewachsen werden, wobei für dickere Schichten < 600 nm anhand der vorliegenden Experimente keine Aussage getroffen werden kann. Dagegen ist für Dicken > 600 nm zu erwarten, dass die Epitaxie signifikant durch SPC gestört wird. Diese Ergebnisse passen gut zu denen von Mannino et al. [37]. Die Autoren konnten bei einer diodenlaserinduzierten SPE und SPC im Zeitbereich von 10 ms eine maximale Epitaxieweite von ca. 500...700 nm durch Querschnitts-TEM nachweisen. Die Schichten wurden dabei mit IA von Si-Ionen in Si-Wafer hergestellt.

5.3.3. Festphasenepitaxie bei amorph abgeschiedenen Dünnschichten

Die Festphasenepitaxie wurde bei Dünnschichten untersucht, welche auf einkristallinen Wafern und polykristallinen Keimschichten deponiert wurden [208]. Für die Präparation der polykristallinen Keimschichten wurde zuerst auf mit Aceton und Isopropanol gereinigte Glassubstrate 200 nm a-Si per EBE abgeschieden. Dieses wurden anschließend über einen Flüssigphasenprozess kristallisiert, indem der linienförmige Fokus ($13 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$) eines Diodenlasers ($\lambda = 808 \text{ nm}$) mit ca. 3 cm/s über die Probe gescannt wurde. Es entstehen dabei Kristallite von über $100 \mu\text{m}$ Länge [12,209]. Sowohl die Oberflächen der Wafer als auch die der Keimschichten wurden kurz vor der weiteren Beschichtung von Oxid durch eine kurze Behandlung mit zweiprozentiger Flusssäure befreit und kurzzeitig vor weiterer Kontamination geschützt [210]. In einigen Fällen wurden die Oberflächen außerdem noch nasschemisch durch Carosche Säure ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 4:1$, 15 min) und/oder eine konventionelle RCA-Reinigung [211] vorbehandelt.

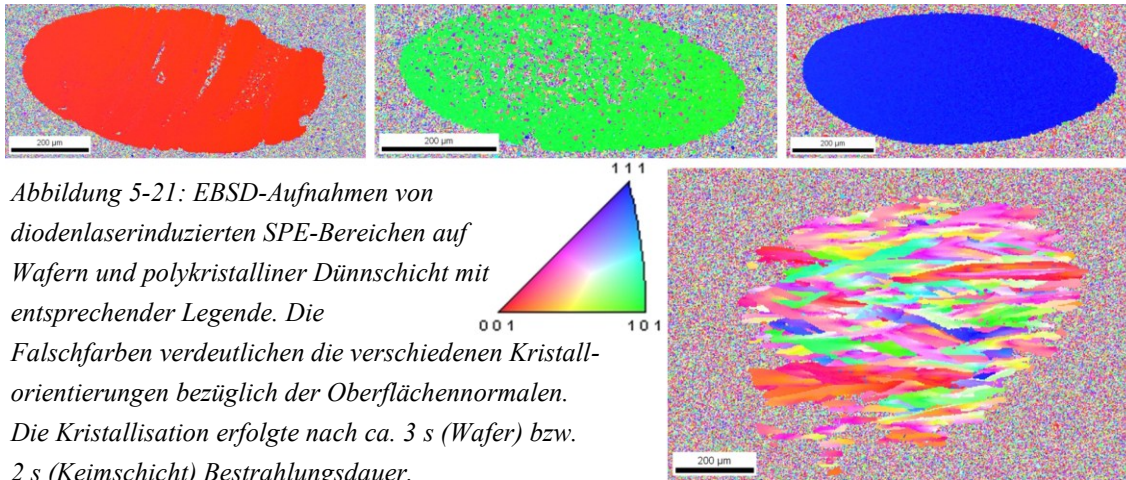


Abbildung 5-21: EBSD-Aufnahmen von diodenlaserinduzierten SPE-Bereichen auf Wafern und polykristalliner Dünnschicht mit entsprechender Legende. Die Falschfarben verdeutlichen die verschiedenen Kristallorientierungen bezüglich der Oberflächennormalen. Die Kristallisation erfolgte nach ca. 3 s (Wafer) bzw. 2 s (Keimschicht) Bestrahlungsdauer.

Abbildung 5-21 zeigt EBSD-Aufnahmen von durch Diodenlaserbestrahlung epitaktisch kristallisierten Bereichen. Die Schichtdicke des amorphen Siliziums betrug ca. 500 nm. Die Wafer und die Keimschicht wurden keiner weiteren Reinigung bis auf die Oxidentfernung ausgesetzt. Die ovale Form der Flecken kommt dadurch zustande, dass diese Bestrahlungen mit dem noch nicht homogenisierten Laserprofil (Abbildung 2-1) vorgenommen wurden, welches eine längliche Ausprägung besitzt. Die Bestrahlungen erfolgten bei Leistungen, bei denen die Kristallisation im TRR-Signal nach ca. 3 s (Wafer) bzw. 2 s (Keimschicht) detektiert wurde. Ein Interferenzmuster war dabei allerdings in keinem der Fälle sichtbar. Das Signal unterschied sich nicht messbar von einer normalen SPC.

In den Aufnahmen ist deutlich die Übertragung der kristallographischen Information des Wafers bzw. der Keimschicht bis hin zur Oberfläche zu sehen. Bei den für die EBSD-Messungen verwendeten Elektronenenergien von ≤ 30 keV wird die Information aus den obersten 50 nm der Schicht gewonnen [212]. Nichtsdestotrotz erkennt man auch viele Störungen der Aufnahmen, welche sowohl durch Verunreinigungen der Probenoberfläche als auch durch Störungen des epitaktischen Wachstums zustande kommen können.

Bei mehreren Experimenten mit unterschiedlichen Schichtdicken auf Wafern verschiedener Orientierungen und Keimschichten stellte sich heraus, dass im Zeitmaßstab von Sekunden bzw. Millisekunden epitaktische Kristallisation von Schichten > 500 nm nicht möglich war, was gut zu den Messungen des vorangegangenen Kapitels passt. Die in Abbildung 5-21 gezeigten Situationen stellen somit einen Grenzfall dar. Auch wurde, selbst bei sehr dünnen Schichten < 100 nm niemals ein interferenzbehaftetes TRR-Signal beobachtet, obwohl Epitaxie nach der Bestrahlung durch EBSD nachgewiesen werden konnte. Offenbar kommt bei der Bestrahlung von deponiertem Material also keine ausreichend ebene Phasenfront zustande. Im Falle der polykristallinen Keimschicht wäre das nicht verwunderlich, da die SPE-Wachstumsgeschwindigkeit orientierungsabhängig ist¹⁶, wie bereits in Kapitel 4.4 angemerkt wurde. Aber auch bei den Wafern konnte keine Interferenz beobachtet werden. Außerdem fiel während der Experimente auf, dass die maximale Epitaxieweite mit

¹⁶ Dies ist auch gut in Abbildung 5-21 zu erkennen: Die Ränder des epitaktisch gewachsenen Bereiches auf der Keimschicht sind gemäß der einzelnen Kristalle stark zerklüftet, wobei hauptsächlich die Orientierungen mit den größten Wachstumsgeschwindigkeiten (wenig von $\langle 100 \rangle$ abweichend) bis zur Oberfläche wachsen konnten.

steigender Laserleistung bzw. kürzerer Bestrahlungsdauer signifikant abnahm. Dies steht scheinbar im Widerspruch zu den theoretischen Berechnungen aus Kapitel 5.3.1, die genau das Gegenteil vorhersagen und wird am Ende des Kapitels erläutert.

Um den Konkurrenzprozess zwischen SPE und SPC auf solchen Proben besser zu verstehen wurden Querschnitts-TEM-Aufnahmen vorher bestrahlter Bereiche auf einem $\langle 111 \rangle$ -orientierten Wafer untersucht [213]. Abbildung 5-22 zeigt zwei so gewonnene Aufnahmen von unterschiedlich bestrahlten Bereichen derselben Probe. Der Wafer wurde sowohl mit Caroscher Säure als auch mit einer RCA-Reinigung behandelt bevor 550 nm a-Si darauf abgeschieden wurden.

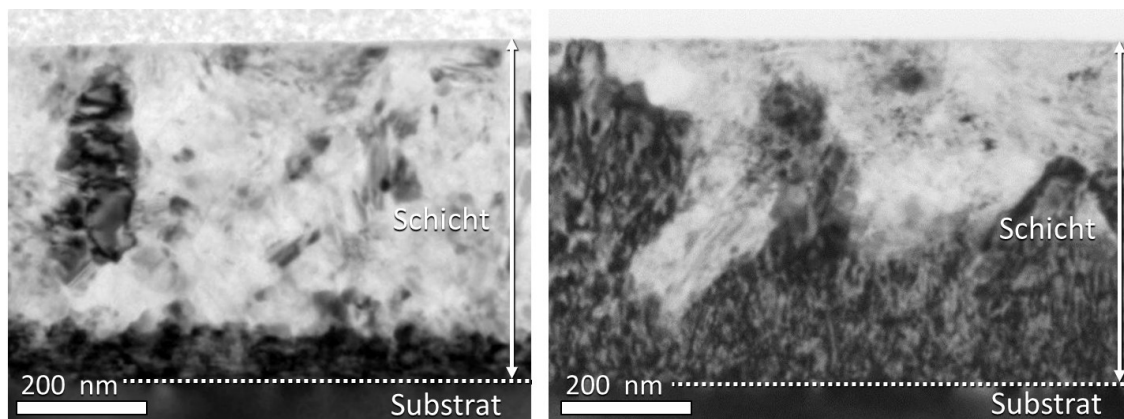
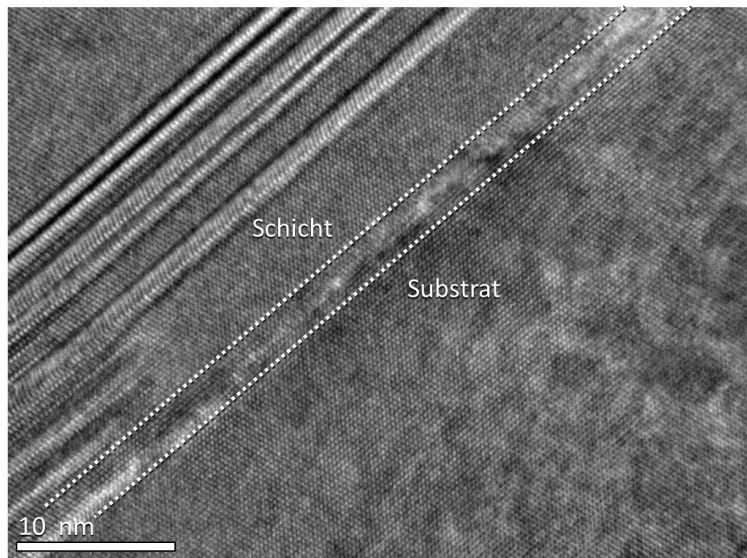


Abbildung 5-22: Querschnitts-TEM-Aufnahmen von diodenlaserinduzierten SPE-Bereichen auf Wafern. Die Kristallisation erfolgte nach ca. 50 ms bei $12,5 \text{ kW/cm}^2$ (links) und 2,2 s bei $7,6 \text{ kW/cm}^2$ (rechts).

Im linken Bild wurde durch eine hohe Bestrahlungsleistung die Kristallisation schon nach ca. 50 ms abgeschlossen, während im rechten Bild der komplette Vorgang erst nach 2,2 s beendet war. Der kristalline Charakter der kompletten Schicht ist auch in den TEM-Bildern gut zu erkennen. Die dunkel erscheinenden Bereiche zeigen eine ähnliche Schattierung wie das Substrat, was auf die gleiche Kristallorientierung und damit auf epitaktisches Wachstum schließen lässt. In den helleren Regionen ist dagegen anders orientiertes, meist nanokristallines Material vorhanden. Beide Aussagen konnten durch die Elektronenbeugungsbilder an den entsprechenden Stellen überprüft werden. Auch zusätzlich aufgenommene Querschnitts-EBSD-Aufnahmen bestätigten eine teilweise epitaktische Kristallisation der Schichten. An den verschiedenen Schattierungen, auch innerhalb der epitaktisch gewachsenen Schicht, erkennt man eine hohe Dichte an Kristalldefekten. Die häufigsten gemessenen Defekttypen waren dabei Stapelfehler und Zwillingskorngrenzen. Eine hohe Defektdichte bei festphasenepitaktischem Wachstum entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist ein inhärentes Phänomen des Wachstumsmechanismus, was auch schon theoretisch gezeigt werden konnte [214]. Vergleicht man die Epitaxieweiten aus Abbildung 5-22 links und rechts, stellt man fest, dass bei der hohen Bestrahlungsleistung lediglich ca. 100 nm epitaktisch kristallisiert werden konnten, während bei der niedrigen Leistung stellenweise über die gesamte Schicht Epitaxie möglich war. Außerdem ist zu sehen, dass die Grenzfläche zwischen epitaktisch und spontan kristallisiertem Material sehr

uneben ist. Beide Beobachtungen stimmen mit denen aus den vorangegangenen TRR- und EBSD-Messungen überein.



*Abbildung 5-23:
Hochauflöstes TEM-Bild
der Grenzfläche zwischen
Substrat und epitaktisch
gewachsener Schicht. Der
schlechte Kontrast in
Grenzflächennähe entsteht
durch Atomketten, welche
nicht in der für die
Präparation genutzten $\langle 110 \rangle$ -
Richtung liegen.*

Abbildung 5-23 zeigt ein hochauflöstes TEM-Bild der Grenzfläche zwischen Substrat und epitaktisch gewachsener Schicht. Neben den gut sichtbaren Wachstumsfehlern fällt auch ein deutlich verringerter Kontrast der Aufnahme an der Grenzfläche auf, welcher sich über 1...6 Atomlagen erstreckt. Offenbar existieren dort Atome, welche nicht in der für die TEM-Lamellenpräparation genutzten $\langle 110 \rangle$ -Richtung angeordnet sind. Es liegt nahe, dass es sich hierbei um Fremdatome handelt, da eine Kontamination der Waferoberfläche vor der Beschichtung, selbst nach den durchgeführten Reinigungsprozeduren, nicht vollständig ausgeschlossen werden kann. Diese Annahme wird auch von durchgeführten SIMS-Messungen gestützt, welche nach der Beschichtung an der Grenzfläche eine um 3...4 Größenordnungen höhere Konzentration von Stickstoff, Sauerstoff, Kupfer und Kohlenstoffatomen zeigten als im oberen Teil der Schichten bzw. im Wafer. Andere Elemente wurden nicht untersucht. In der Literatur findet man einige Untersuchungen, die zeigen, dass eine hohe Konzentration von (elektrisch inaktiven) Fremdatomen im Silizium das epitaktische Wachstum stark verlangsamen bzw. verzögern kann [54], was insbesondere auch für eine Kontamination der Grenzfläche zutrifft [12,203–206]. Dieser Effekt könnte somit zum einen mit dafür verantwortlich sein, dass sich, aufgrund einer variierenden Dicke der Kontaminationsschicht, eine zerklüftete SPE-Phasenfront ausbildet. Zum anderen kann damit auch die Diskrepanz hinsichtlich der maximalen Epitaxieweite zwischen theoretischer Vorhersage und experimenteller Erfahrung erklärt werden: Ein an der Grenzfläche verzögertes Wachstum gibt dem darüber liegenden amorphen Material mehr Zeit zur spontanen Kristallisation bevor die Phasenfront dorthin vordringt. Wird durch Bestrahlung mit einer hohen Laserleistung ein schneller Temperaturanstieg induziert, ist durch SPC schon ein größerer Anteil kristallinen Materials umgewandelt bevor die Phasenfront nach der Wachstumsverzögerung dieses Gebiet erreicht. Bei einem langsameren Temperaturanstieg ist der Effekt dagegen nicht so stark. Wenn also das Wachstum an der Grenzfläche im Vergleich zur Keimbildung relativ stark verzögert wird, können niedrigere Laserleistungen zu größeren Epitaxieweiten führen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die thermisch induzierte Festphasenkristallisation von Silizium bei Temperaturen bis über 1200 K quantitativ bezüglich der Keimbildung und des Wachstums ganzheitlich untersucht. Vergleichbare Arbeiten existieren bis jetzt nur zu deutlich geringeren Temperaturen bzw. untersuchen nur Teilaspekte des Vorgangs. Durch Bestrahlung mit einem Diodenlaser konnten ausreichend hohe Heizraten gewährleistet werden, um die im Millisekunden-Bereich stattfindenden Prozesse zu evaluieren. Ein Großteil der Experimente befasste sich mit amorphen Dünnschichten, welche durch Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden wurden, wobei die meisten Aussagen qualitativ auch auf anders hergestelltes Silizium übertragbar sind.

Bei der Festphasenkristallisation (SPC) geht Silizium von seiner amorphen in die kristalline Phase über ohne einen Schmelzprozess zu durchlaufen. Dabei konkurrieren permanent Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen miteinander. Experimentelle Ergebnisse aus der Literatur zum Thema zeigen, dass sich die SPC nicht ohne weiteres vollständig mit der klassischen Keimbildungstheorie (CNT) erklären lässt, welche üblicherweise zur Beschreibung des Vorgangs herangezogen wird. Es wurde daraufhin eine angepasste selbstkonsistente Variante der CNT vorgeschlagen, welche die Keimbildung vom makroskopischen Wachstum entkoppelt. Aus den messbaren Größen stationäre Keimbildungsrate, Keimverzögerungszeit und Wachstumsgeschwindigkeit können kinetische Parameter extrahiert werden, welche den SPC-Vorgang vollständig determinieren sollten.

Um die Kristallisation bei hohen Temperaturen zu induzieren und zu verfolgen, wurde ein Aufbau entwickelt, welcher eine möglichst homogene und großflächige Diodenlaserbestrahlung der Proben zulässt. Mithilfe der installierten transienten Reflexionsmessung von beiden Probenseiten lassen sich die auftretende Erwärmung und Phasenübergänge in situ beobachten. Unter Verwendung von Comsol Multiphysics wurde ein numerisches Modell zur Berechnung der auftretenden Temperaturen während der Bestrahlung erstellt, welches explizit die Temperaturabhängigkeit der Materialparameter und die Phasenübergänge des Siliziums berücksichtigt. Als wichtigste Einflussfaktoren stellten sich die thermischen Parameter des Substrates und die optischen Parameter der absorbierenden Schichten heraus. Die Qualität der Simulationsergebnisse konnte anhand der Bestimmung des Schmelzzeitpunktes evaluiert werden. Vergleiche von zeitaufgelösten Reflexions-Messungen (TRR) mit den Temperatursimulationen zeigten, dass bei konstanter Bestrahlungsleistung die SPC im Millisekunden- bis Sekundenbereich zwischen 1250 K und 1500 K stattfindet.

Für eine quantitative Messung der SPC-Parameter war es notwendig ein Materialsystem zu finden, welches eine vom Zustand des Siliziums unabhängige und gut vorzuberechnende Bestrahlung ermöglicht. Ein System aus Silizium-, Molybdän- und SiO₂-Schichten erfüllt diese Anforderungen größtenteils. Mithilfe der Temperatursimulation wurde eine Leistungskurve konstruiert, welche nach einer kurzen Aufheizphase eine konstante

Temperatur im Messbereich erzeugen sollte. TRR-Messungen unter solchen Bestrahlungsbedingungen ließen auf leicht abfallende Temperaturen schließen, was auf eine gewisse thermische Instabilität der Molybdän-Schichten zurückzuführen war. Durch einen experimentell ermittelten Ausgleich dieses Effektes konnten aber definierte konstante Temperaturen bis zu 1300 K über 8 s mit Aufheizzeiten < 20 ms erreicht werden. Unter der Annahme einer konstanten Temperatur wurde ein Modell hergeleitet welches die Interpretation der TRR-Daten hinsichtlich der kinetischen Parameter der SPC ermöglicht. Es zeigte sich, dass im verwendeten Materialsystem heterogene Keimbildung an der Grenzfläche nur eine untergeordnete Rolle spielt. Außerdem stellte sich heraus, dass allein durch Messung des kristallinen Anteils keine sichere Angabe über das Zusammenspiel aus Keimbildung und Wachstum erfolgen kann. Durch Bestimmung der mittleren Kristallitgröße nach Abschluss der Kristallisation konnten aber beide Prozesse bei der Anpassung der Messkurven separiert werden. Bei den gewählten Temperaturen zwischen 1100 K und 1200 K ergaben sich mittlere Kristallitdurchmesser zwischen 70 nm und 35 nm, wobei die Größe mit steigender Temperatur abnimmt.

Die Auswertung der TRR-Kurven hinsichtlich der ermittelten kinetischen Parameter im Rahmen der angepassten CNT zeigt ein differenziertes Bild. Während sich die extrahierten Parameter des Wachstums gut mit den Literaturwerten aus Messungen bei niedrigen Temperaturen überschneiden und auch tolerable Fehlermargen aufweisen, ergeben sich für die Parameter der Keimbildung nur eingeschränkt sinnvolle Werte. Insbesondere fällt die Aktivierungsenergie der Keimverzögerungszeit deutlich größer aus als erwartet. Die Annahme einer bei niedrigen Temperaturen ermittelten Aktivierungsenergie von vergleichbarem Material führt aber auch bei allen restlichen Parametern zu sinnvollen Werten, allerdings mit relativ großen Fehlerbereichen. Als Ursache für die Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der Keimverzögerungszeit könnte ein gleichzeitig mit der SPC stattfindender Relaxationsprozess von noch nicht umgewandeltem amorphem Material verantwortlich sein. Dieser ist ebenfalls thermisch induziert und wurde in der Arbeit auch qualitativ beobachtet. Die in der Literatur gezeigten Untersuchungen dazu befassen sich jedoch nur mit deutlich geringeren Temperaturen, weshalb eine endgültige Aussage hier nicht möglich ist.

Zur Evaluation der Möglichkeit von festphasenepitaktischem Wachstum wurden Schichten auf einkristallinen Silizium-Wafern oder polykristallinen Keimschichten abgeschieden und Siliziumwafer durch Ionenimplantation amorphisiert. Bei Schichten mit Dicken < 500 nm konnte erfolgreich eine vollständige festphasenepitaktische Kristallisation im Millisekunden- bis Sekundenbereich hervorgerufen werden. Für dickere Schichten verhindert die SPC ein weiteres Voranschreiten der Epitaxiefront. Experimente auf amorphisierten Wafern zeigten durch das Fortschreiten der Phasenfront Richtung Oberfläche bei der Umwandlung ein durch Interferenz geprägtes TRR-Signal. Bei deponierten Schichten dagegen war lediglich ein kontinuierlicher Übergang des Brechungsindex von a-Si zu c-Si zu beobachten, was für eine ungleichmäßige Phasenfront im Messbereich spricht. Durch die Kombination der Temperaturberechnungen mit

numerischen Simulationen der Keimbildungskinetik, können theoretische Vorhersagen zur SPE bei solch instationären Temperaturbedingungen gemacht werden. Im Speziellen zeigt sich, dass mit höherer Laserleistung auch die maximale Epitaxieweite ansteigt, welche erreicht werden kann bevor ein gewählter Anteil des Materials durch spontane Keimbildung umgewandelt ist. Dieser Trend ist unabhängig vom gewählten Satz kinetischer Parameter, widerspricht jedoch den experimentellen Erfahrungen auf deponierten Schichten. Als mögliche Ursache dafür wurden Verunreinigungen an der Grenzfläche zum Substrat identifiziert, welche das Wachstum stark verlangsamen und somit das Verhältnis zwischen Keimverzögerung und Wachstum im Vergleich zum simulierten Idealfall verschieben. Die inhomogene Ausprägung dieser Kontaminationsschicht kann auch zur Ausbildung der inhomogenen SPE-Front bei deponierten Schichten beitragen.

In der vorliegenden Dissertation wurde dargelegt, wie mit Hilfe von Laserbestrahlung und den damit verbundenen hohen Temperaturen Festphasenkristallisation und -epitaxie amorpher Silizium-Dünnschichten innerhalb von Millisekunden oder wenigen Sekunden induziert werden kann. Im Vergleich zu den in der Industrie üblichen Prozesszeiten von vielen Minuten bis Stunden durch konventionelle Heizmethoden kann dies zu einer erheblichen Produktivitätssteigerung beitragen. Auch eröffnet die laserinduzierte Festphasenkristallisation neue Anwendungsfelder durch die Möglichkeit einer lokal begrenzten Erwärmung. Ein wesentlicher Anteil dieser Arbeit besteht in der Entwicklung einer Messmethodik, um die stattfindenden Vorgänge bei solch hohen Temperaturen zu quantifizieren. Trotz der vorgestellten konkreten Ergebnisse, die die Funktionalität des Aufbaus belegen, besteht noch an einigen Stellen Optimierungsbedarf: Das vorgestellte Modell zur Temperatursimulation liefert belastbare Voraussagen für korrekte Materialparameter. Im Hinblick darauf ist es unabdingbar, das verwendete Molybdän in einem thermisch stabilen Zustand herzustellen. Außerdem sollte die Anomalie in der Keimverzögerungszeit besser verstanden werden, z. B. indem die Relaxation in amorphem Silizium bei hohen Temperaturen separat untersucht wird, ohne eine Kristallisation zu induzieren. Nichtsdestoweniger ist bezüglich des untersuchten Materials jetzt schon abzusehen, dass, begrenzt durch die Kinetik, nur nanokristallines Silizium oder epitaktische Schichten von wenigen hundert Nanometern hergestellt werden können. Durch Optimierung des Herstellungsprozesses der a-Si-Schichten (z. B. Variation der Abscheidetemperatur [13,29]) kann aber Einfluss auf die Kinetik und damit auf die Kristallitgrößen bzw. Epitaxieweiten genommen werden. Weiterhin muss für eine qualitativ hochwertige Epitaxie eine effektive Reinigung der Substratoberfläche gewährleistet werden, wobei möglichst kein Bruch des Vakuums zwischen Reinigung und Beschichtung stattfinden sollte. Dies kann beispielsweise durch Ionenätzen [215], Laserbehandlung [204] oder durch einen Hochtemperaturschritt in der Beschichtungskammer [216] geschehen. Zudem steht eine genaue Untersuchung der elektronischen Qualität der SPE-Schichten aus, da die gezeigten TEM-Bilder auf sehr defekthaltiges Wachstum schließen lassen.

Anhang

A1. Matrixmethode zur Berechnung von Interferenzeffekten in Mehrschichtsystemen

Um die interferenzbedingte Reflexion, Transmission und Absorption in dünnen Schichten auf dicken Substraten zu berechnen, wurde die Matrixmethode aus [91] angewendet, welche nun kurz skizziert werden soll. Es wird angenommen, dass die dielektrische Konstante ε der beteiligten Materialien nur in die Richtung des Lichteinfalls (z -Koordinate) aber nicht lateral variiert. Weiterhin wird von einem unendlichen, homogenen Eintrittsmedium und Substrat ausgegangen. Im Folgenden bezeichnet $\hat{n} = n + i\kappa$ den komplexen Brechungsindex, welcher sich aus $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ergibt: $\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2$ und $\varepsilon_2 = 2n\kappa$. Dabei steht der Index 1 für das Einfallsmittel und der Index s für das Substrat. Durch Lösen der Maxwell-Gleichungen mit entsprechenden Randbedingungen ergeben sich folgende Differentialgleichungssysteme:

$$\begin{array}{ll} \textbf{s-Polarisation} & \textbf{p-Polarisation} \\ du/dz = ik_0 v(z) & du/dz = ik_0 \varepsilon(z, T) v(z) \\ dv/dz = ik_0 (\varepsilon(z, T) - \eta^2) u(z) & dv/dz = ik_0 (1 - \eta^2 / \varepsilon(z, T)) u(z) \end{array} \quad (A1)$$

$k_0 = \frac{2\pi}{l}$ ist der Wellenvektor, $\eta = \hat{n}_1 \sin(\varphi) = \text{const.}$ und u sowie v ergeben sich aus den elektrischen und magnetischen Feldamplituden, welche mit einer Phasenverschiebung multipliziert werden. φ ist der Einfallswinkel der Strahlung und l die Wellenlänge. Nimmt man nun an, dass $u_1(z)$ und $v_1(z)$ sowie $u_2(z)$ und $v_2(z)$ partielle Lösungen des Systems (A1) für die Anfangsbedingungen

$$\begin{array}{ll} u_1(0) = 1 & u_2(0) = 0 \\ v_1(0) = 0 & v_2(0) = 1 \end{array}$$

sind, kann man zeigen, dass sich die Lösung durch

$$\begin{pmatrix} u(z) \\ v(z) \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} u_1(z) & u_2(z) \\ v_1(z) & v_2(z) \end{pmatrix}}_{M^{-1}} \begin{pmatrix} u(0) \\ v(0) \end{pmatrix}$$

ergibt. M , mit den Komponenten m_{ij} , wird als charakteristische Matrix der Schicht bezeichnet. Aus den m_{ij} kann letztendlich die Transmission \mathcal{T} und Reflexion \mathcal{R} gewonnen werden:

s-Polarisation (A2)

$$\begin{aligned}
t &= \frac{2\hat{n}_1 \cos(\varphi)}{(m_{11} + m_{12}\hat{n}_s \cos(\varphi_s))\hat{n}_1 \cos(\varphi) + m_{21} + m_{22}\hat{n}_s \cos(\varphi_s)} \\
\Rightarrow \mathcal{T} &= \frac{\Re(\hat{n}_s \cos(\varphi_s))}{\Re(\hat{n}_1 \cos(\varphi_1))} |t|^2 \\
r &= \frac{(m_{11} + m_{12}\hat{n}_s \cos(\varphi_s))\hat{n}_1 \cos(\varphi) - (m_{21} + m_{22}\hat{n}_s \cos(\varphi_s))}{(m_{11} + m_{12}\hat{n}_s \cos(\varphi_s))\hat{n}_1 \cos(\varphi) + m_{21} + m_{22}\hat{n}_s \cos(\varphi_s)} \\
\mathcal{R} &= |r|^2 \text{ und}
\end{aligned}$$

p-Polarisation (A3)

$$\begin{aligned}
t &= \frac{2 \frac{\cos(\varphi)}{\hat{n}_1}}{\left(m_{11} + m_{12} \frac{\cos(\varphi_s)}{\hat{n}_s}\right) \frac{\cos(\varphi)}{\hat{n}_1} + m_{21} + m_{22} \frac{\cos(\varphi_s)}{\hat{n}_s}} \\
\Rightarrow \mathcal{T} &= \frac{\Re\left(\frac{\cos(\varphi_s)}{\hat{n}_s}\right)}{\Re\left(\frac{\cos(\varphi_1)}{\hat{n}_1}\right)} |t|^2 \\
r &= \frac{\left(m_{11} + m_{12} \frac{\cos(\varphi_s)}{\hat{n}_s}\right) \frac{\cos(\varphi)}{\hat{n}_1} - \left(m_{21} + m_{22} \frac{\cos(\varphi_s)}{\hat{n}_s}\right)}{\left(m_{11} + m_{12} \frac{\cos(\varphi_s)}{\hat{n}_s}\right) \frac{\cos(\varphi)}{\hat{n}_1} + m_{21} + m_{22} \frac{\cos(\varphi_s)}{\hat{n}_s}} \\
\mathcal{R} &= |r|^2.
\end{aligned}$$

Somit kann die Reflexion und Transmission für eine Schicht mit einer über z variierenden dielektrischen Konstante auf einem unendlich dicken Substrat berechnet werden. Möchte man mehrere solche Schichten berücksichtigen, stellt man für jede einzeln die charakteristische Matrix auf und multipliziert diese, wobei die erste (linksseitige) Matrix diejenige der strahlungszugewandten Seite ist und alle anderen sukzessive folgen.

Für ein konstantes ε innerhalb der Schicht kann die charakteristische Matrix analytisch angegeben werden:

s-Polarisation (A4)

$$M = \begin{pmatrix} \cos(k_0 \hat{n} d \cos(\psi)) & -\frac{i}{\hat{n} \cos(\Psi)} \sin(k_0 \hat{n} d \cos(\psi)) \\ -i \hat{n} \cos(\psi) \sin(k_0 \hat{n} d \cos(\psi)) & \cos(k_0 \hat{n} d \cos(\psi)) \end{pmatrix} \text{ und}$$

p-Polarisation (A5)

$$M = \begin{pmatrix} \cos(k_0 \hat{n} d \cos(\psi)) & -\frac{i \hat{n}}{\cos(\Psi)} \sin(k_0 \hat{n} d \cos(\psi)) \\ -i \frac{\cos(\Psi)}{\hat{n}} \sin(k_0 \hat{n} d \cos(\psi)) & \cos(k_0 \hat{n} d \cos(\psi)) \end{pmatrix}.$$

d ist dabei die Schichtdicke und $\psi = \arcsin(\eta/\hat{n})$ ist der Strahlungswinkel innerhalb der Schicht, welcher sich aus dem Brechungsgesetz ergibt.

Möchte man zusätzlich die Reflexe von der Rückseite eines endlich ausgedehnten Substrates der Dicke d_s berücksichtigen, geht man von einer inkohärenten Überlagerung des Lichtes im Substrat aus (Substrat dicker als Kohärenzlänge). Unter der Annahme, dass Ein- und Austrittsmedium identisch sind, ergeben sich dann die folgenden Reflexions- und Transmissionsgrade:

$$\begin{aligned}\mathcal{T} &= \frac{|t_{1fs}|^2 |t_{s1}|^2 e^{-2\Im(\delta_s)}}{1 - |r_{sfl}|^2 |r_{s1}|^2 e^{-4\Im(\delta_s)}} \\ \mathcal{R} &= |r_{1fs}|^2 + \frac{|t_{1fs}|^2 |r_{s1}|^2 |t_{sfl}|^2 e^{-4\Im(\delta_s)}}{1 - |r_{sfl}|^2 |r_{s1}|^2 e^{-4\Im(\delta_s)}}.\end{aligned}\quad (\text{A6})$$

Dabei bezeichnen t_{1fs} und r_{1fs} die Koeffizienten der Feldamplituden aus den Gleichungen (A4) bzw. (A5). t_{sfl} und r_{sfl} bezeichnen die gleichen Koeffizienten nur mit umgekehrter Medienreihenfolge (Substrat und Eintrittsmedium vertauscht, Matrixmultiplikation in umgekehrter Reihenfolge). t_{s1} und r_{s1} sind die einfachen Fresnel-Koeffizienten an der hinteren Grenzfläche zwischen dem Substrat und dem Eintrittsmedium.

$\delta_s = \frac{2\pi}{l} d_s \sqrt{\hat{n}_s^2 - \sin^2(\varphi_s)}$ beschreibt die Phasenverschiebung im Substrat, wobei $\varphi_s = \arcsin(\eta/\hat{n}_s)$ der Strahlungswinkel innerhalb des Substrates ist, welcher sich aus dem Brechungsgesetz ergibt. Diesem Benennungsschema folgend ergeben sich die Reflexions- und Transmissionsgrade bei einer Bestrahlung von der Rückseite durch das Substrat hindurch:

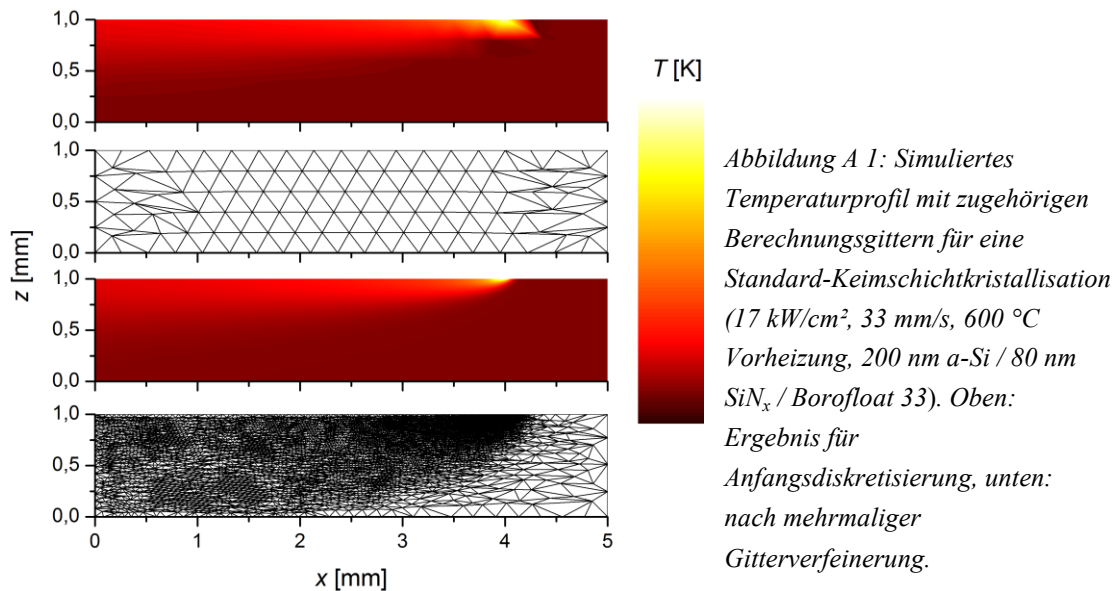
$$\begin{aligned}\mathcal{T} &= \frac{|t_{sfl}|^2 |t_{1s}|^2 e^{-2\Im(\delta_s)}}{1 - |r_{sfl}|^2 |r_{s1}|^2 e^{-4\Im(\delta_s)}} \\ \mathcal{R} &= |r_{1s}|^2 + \frac{|t_{1s}|^2 |r_{sfl}|^2 |t_{s1}|^2 e^{-4\Im(\delta_s)}}{1 - |r_{sfl}|^2 |r_{s1}|^2 e^{-4\Im(\delta_s)}}.\end{aligned}\quad (\text{A7})$$

A2. Materialparameter für die Temperatursimulation

Parameter	Wert ($l = 808 \text{ nm}$, T in K)	Quelle
Borofloat 33 / Quarzglas		
ρ [kg/m ³]	genaue Werte vertraulich, aber ähnlich	persönliche Mitteilung vom 16.12.2011, Andreas Bensberg, Schott AG
c_p [J/(kg K)]	wie in [94]	
κ [W/(m K)]	vertraulich	
n	1,466	
k	0	Ellipsometer- und UV/VIS-Messungen
kristallines Silizium		
ρ [kg/m ³]	2320	[89]
c_p [J/(kg K)]	$695 \cdot \exp(2,4\text{E-}4 \cdot T)$	
κ [W/(m K)]	$15,24\text{E}4 \cdot T^{-1,226} \quad T \leq 1200$ $900 \cdot T^{-0,502} \quad T > 1200$	
n	$3,65 + 3,4\text{E-}4 \cdot (T - 293,15)$	
k	$0,007 \cdot \exp(2,05\text{E-}3 \cdot (T - 293,15))$	T-Abhängigkeit aus [92], RT-Wert aus Ellipsometer- und UV/VIS-Messungen bzw. aus [67]
amorphes Silizium		
ρ [kg/m ³]	2200	[89]
c_p [J/(kg K)]	$695 \cdot \exp(2,4\text{E-}4 \cdot T) - 8 + T/10$	
κ [W/(m K)]	1,79	
n	$3,95 + 5,06\text{E-}4 \cdot (T - 293,15)$	
k	$0,019 \cdot \exp(2\text{E-}3 \cdot (T - 293,15))$	T-Abhängigkeit angepasst an Rechnungen, RT-Wert aus Ellipsometer- und UV/VIS-Messungen
flüssiges Silizium		
ρ [kg/m ³]	2520	[89]
c_p [J/(kg K)]	1050	
κ [W/(m K)]	$50,3 + 2,93\text{E-}2 \cdot (T - 1683)$	
n	4,5	
k	6	[85]
Molybdän		
ρ [kg/m ³]	10280	[162]
c_p [J/(kg K)]	282,6	
κ [W/(m K)]	$148,5 - 0,03576 \cdot T$	
n	$3 + 1,2\text{E-}4 \cdot (T - 293,15)$	
k	$2,6 + 8\text{E-}4 \cdot (T - 293,15)$	Anpassung von Daten aus [95] T-Abhängigkeit nach Anpassung von Daten aus [164], RT-Wert aus Ellipsometer- und UV/VIS-Messungen
Siliziumdioxid		
ρ [kg/m ³]	2200	[217]
c_p [J/(kg K)]	700	
κ [W/(m K)]	1,4	
n	1,45	
k	0	Ellipsometer- und UV/VIS-Messungen, T-Abhängigkeit vernachlässigbar nach [172]

A3. Ergänzung zur Temperatursimulation für die Bestrahlung zur Keimschichtherstellung

Bei der Herstellung polykristalliner Keimschichten (siehe Kapitel 5.3.3) wird ein linienförmiger Laserfokus mit konstanter Geschwindigkeit über die Probe bewegt. Aufgrund der langen Ausdehnung der Linie von über einem Zentimeter kann das Problem als isotherm in diese Richtung (y -Richtung) betrachtet werden. Dadurch muss Gleichung (3-2) mit den zugehörigen Randbedingungen nur noch in zwei Dimensionen gelöst werden, was den Rechenaufwand erheblich reduziert. Außerdem wurde bei den Simulationen davon ausgegangen, dass sich das Temperaturprofil im Koordinatensystem des bewegten Lasers nach einer bestimmten Einfahrzeit nicht mehr ändert. Da sich die Bestrahlungsstärke nicht mit der Zeit ändert und auch die Fahrgeschwindigkeit konstant bleibt, ist diese Annahme gerechtfertigt [218]. Allerdings ist zu beachten, dass bei Experimenten auf kleinen Proben durch diese Annahme in der Simulation Fehler entstehen können, da teilweise mehrere Millimeter Einfahrstrecke nötig sind um stationäre Verhältnisse zu erreichen¹⁷.



Es reichte damit aus, die stationäre Lösung der Wärmeleitungsgleichung zu berechnen. Im Koordinatensystem des Lasers konnte deshalb die Zeitableitung in (3-2) Null gesetzt werden. Die Geschwindigkeit \vec{v} im konvektiven Term selbiger Gleichung beschreibt in diesem Fall die Fahrgeschwindigkeit der Probe, wobei sich im Experiment der Laser bewegt [218]. Eine zeitabhängige Lösung dieses Problems wäre mit den zur Verfügung stehenden Ressourcen nur schwer möglich gewesen. Beispielsweise muss die Probengeometrie bis in den Zentimeter-Bereich simuliert werden (zumindest in x -Richtung), da sich durch das Verfahren ein sehr langer Temperaturschwanz ausbildet. Gleichzeitig ist der Laserfokus aber nur knapp 100 μm breit, weshalb die Diskretisierung des Gitters am Bestrahlungsort sehr fein sein muss. Eine zeitabhängige Berechnung im

¹⁷ Dies wurde anhand stationärer Rechnungen abgeschätzt. Die Mindestlänge (x -Richtung) der Geometrie, die benötigt wird um im auslaufenden Temperaturprofil einen verschwindenden x -Gradienten zu gewährleisten, ist ein Maß für die benötigte Einfahrstrecke.

Koordinatensystem der Probe hätte zur Folge, dass diese hohe Diskretisierung über die komplette Breite der Geometrie realisiert werden müsste, was zu einem nicht handhabbaren Rechenaufwand führt. Für die Lösung im stationären Fall konnte eine adaptive Anpassung der Diskretisierung verwendet werden um die Lösungsgenauigkeit zu erhöhen. Das Problem wird dafür im bestehenden Gitter gelöst. Danach wird die Lösung analysiert und an den Stellen der größten Temperaturgradienten das Gitter verfeinert. Dies geschieht solange sukzessive, bis eine vorgegebene Genauigkeit oder Elementanzahl im Gitter erreicht ist.

Abbildung A 1 zeigt die Simulationsergebnisse für eine Standard-Keimschichtkristallisation bei verschiedenen fein diskretisierten Gittern. Im oberen Teil der Abbildung wurde mit lediglich 196 Elementen gerechnet. Die Temperaturen liegen zwischen 845 K und 1763 K. Damit liegt die Minimaltemperatur unterhalb der Vorheiztemperatur von 873 K, was auf numerische Fehler zurückzuführen ist. Auch erkennt man an den in der Grafik dunklen Bereichen rechts der Hochtemperaturzone, dass hier unphysikalisches Verhalten auftritt. Nach einigen Verfeinerungen besitzt das Gitter 12575 Elemente und gibt die reale Situation deutlich besser wieder (unterer Teil der Abbildung). Die Temperaturen liegen nun zwischen den erwarteten 873 K und 1842 K. Das Profil ist deutlich schmaler und stetiger geworden.

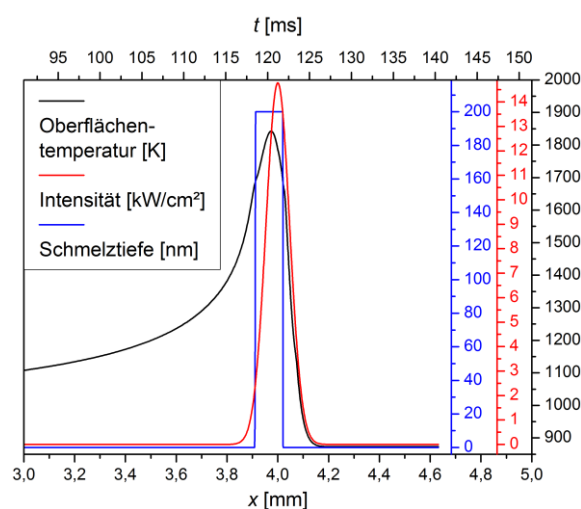


Abbildung A 2: Oberflächentemperatur, Laserprofil und Schmelztiefe für eine Standard-Keimschichtkristallisation (17 kW/cm^2 , 33 mm/s , 600°C , 200 nm a-Si / 80 nm SiN_x / Borofloat 33). Die örtliche Skala wurde über die Scangeschwindigkeit in eine Zeitskala umgerechnet.

Abbildung A 2 zeigt die Oberflächentemperatur, das Laserprofil und die berechnete Schmelztiefe für diese Situation. In x -Richtung wurde das Laserprofil als gaußförmig angenommen, mit einer $1/e$ -Breite, welche den Herstellerangaben entsprach. Das örtliche Profil aus der Simulation kann über die Scangeschwindigkeit direkt in ein zeitliches Profil für eine feste x -Koordinate überführt werden, was für die obere Abszisse getan wurde. Der Laserstrahl bewegt sich in positiver x -Richtung, weshalb sich nach dem Temperaturmaximum zu kleineren x -Werten ein langsamer Temperaturabfall ergibt. Das Aufheizen des Punktes erfolgt deutlich schneller. Es ist außerdem zu erkennen, dass der Ort maximaler Temperatur dem Ort des Intensitätsmaximums nachläuft, was auf den wärmeleitungsbedingten Temperaturstau hinter dem Laser zurückgeführt werden kann. Die nach Gleichung (3-10) berechneten Schmelze steht ca. 3 ms.

Um die Qualität dieser Rechnungen zu evaluieren, wurde als Vergleichswert die minimale Leistung herangezogen, welche nötig war, um das amorphe Material in die Schmelze zu

überführen. Eine zeitaufgelöste in situ Diagnose war bei diesem Aufbau nicht möglich. Jedoch konnte auf- bzw. angeschmolzenes Material im Lichtmikroskop nachträglich eindeutig durch die charakteristische raue Oberflächenstruktur identifiziert werden. Die so errechneten Leistungen stimmten bei verschiedenen Schichtdicken und Scangeschwindigkeiten bis auf 5 % mit den experimentell ermittelten überein (unter Verwendung der Parameter aus Anhang A2).

Literaturverzeichnis

- [1] Bansen, R.; Heimburger, R.; Schmidtbauer, J.; Teubner, T.; Boeck, T. Solution Growth of Crystalline Si on Glass. *29th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.* Amsterdam; 2014.: 1908–1911.
- [2] Matsuda, A. Microcrystalline silicon. Growth and device application. *J. Non. Cryst. Solids* 338: 1–12; 2004.
- [3] Ammendola, G.; Vulpio, M.; Bileci, M.; Nastasi, N.; Gerardi, C.; Renna, G.; Crupi, I.; Nicotra, G.; Lombardo, S. Nanocrystal metal-oxide-semiconductor memories obtained by chemical vapor deposition of Si nanocrystals. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 20: 2075; 2002.
- [4] Chung, Y.-B.; Park, H.-K.; Lee, D.-K.; Jo, W.; Song, J.-H.; Lee, S.-H.; Hwang, N.-M. Low temperature deposition of crystalline silicon on glass by hot wire chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth* 327: 57–62; 2011.
- [5] Annamalai, N. K.; Meyyappan, N.; Khondker, A. N. Properties of polycrystalline silicon grown on insulating substrates by electron beam gun evaporation. *Thin Solid Films* 155: 97–113; 1987.
- [6] Zhi-Gang, L.; Shi-Bing, L.; Ming, L.; Cong-Shun, W.; Rui, J.; Jin, L.; Yi, S. Charge storage characteristics of hydrogenated nanocrystalline silicon film prepared by rapid thermal annealing. *Chinese Phys.* 16: 795–798; 2007.
- [7] Mannino, G.; Spinella, C.; Ruggeri, R.; Mio, A.; Rimini, E. Transient crystal grain nucleation in As doped amorphous silicon. *Mater. Lett.* 126: 28–31; 2014.
- [8] Striemer, C. C.; Krishnan, R.; Fauchet, P. M. The development of nanocrystalline silicon for emerging microelectronic and nanoelectronic applications. *JOM* 56: 20–25; 2004.
- [9] Kim, B.; Lim, S.-H.; Kim, D. W.; Nakanishi, T.; Yang, S.; Ahn, J.-Y.; Choi, H.; Hwang, K.; Ko, Y.; Kang, C.-J. Investigation of ultra thin polycrystalline silicon channel for vertical NAND flash. *Int. Reliab. Phys. Symp.* Monterey: IEEE; 2011.: 2E.4.1–2E.4.4.
- [10] Lee, S.; Son, Y.-H.; Hwang, K.; Shin, Y. G.; Yoon, E. Advanced Si solid phase crystallization for vertical channel in vertical NANDs. *APL Mater.* 2: 076106; 2014.
- [11] Keevers, M.; Young, T.; Schuberts, U.; Green, M. 10% efficient CSG minimodules. *22nd Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf.* Milan; 2007.: 1783–1790.
- [12] Höger, I.; Gawlik, A.; Andrä, G.; Falk, F. Thickening of thin laser crystallized silicon films by solid phase epitaxy for photovoltaic applications. *J. Cryst. Growth* 364: 164–168; 2013.

- [13] Höger, I. Festphasenepitaxie auf laserkristallisierten Silicium Keimschichten für die Dünnschichtphotovoltaik [Dissertation]. Friedrich-Schiller-Universität Jena; 2014.
- [14] Ohdaira, K.; Matsumura, H. Liquid-phase explosive crystallization of electron-beam-evaporated a-Si films induced by flash lamp annealing. *J. Cryst. Growth* 362: 149–152; 2013.
- [15] Smith, M.; McMahon, R.; Voelskow, M.; Panknin, D.; Skorupa, W. Modelling of flash-lamp-induced crystallization of amorphous silicon thin films on glass. *J. Cryst. Growth* 285: 249–260; 2005.
- [16] Henke, T.; Bartha, J. W.; Rebohle, L.; Merkel, U.; Hübner, R.; Albert, M.; Skorupa, W. Formation of regularly arranged large grain silicon islands by using embedded micro mirrors in the flash crystallization of amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* 115: 034301; 2014.
- [17] Brodsky, M.; Title, R.; Weiser, K.; Pettit, G. Structural, Optical, and Electrical Properties of Amorphous Silicon Films. *Phys. Rev. B* 1: 2632–2641; 1970.
- [18] Blum, N. A.; Feldman, C. The crystallization of amorphous silicon films. *J. Non. Cryst. Solids* 11: 242–246; 1972.
- [19] Chen, I.-C.; Lin, P.-Y.; Li, T. T.; Chang, J.-Y. Kinetic Study of the Thermal Crystallization Behavior of Hydrogenated Amorphous Silicon Prepared by ECRCVD. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 3: N75–N82; 2014.
- [20] Schade, M.; Mchedlidze, T.; Kittler, M.; Leipner, H. S. Light induced crystallization of an amorphous silicon film embedded between silicon oxide layers. *Phys. status solidi (b)* 251: 439–445; 2014.
- [21] Hong, W.-E.; Ro, J.-S. Kinetics of solid phase crystallization of amorphous silicon analyzed by Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 114: 073511; 2013.
- [22] Sharma, K.; Ponomarev, M. V; Verheijen, M. A.; Kunz, O.; Tichelaar, F. D.; van de Sanden, M. C. M.; Creatore, M. Solid-phase crystallization of ultra high growth rate amorphous silicon films. *J. Appl. Phys.* 111: 103510; 2012.
- [23] Wagner, A. J.; Anderson, C. M.; Trask, J. N.; Cui, L.; Chov, A.; Mkhoyan, K. A.; Kortshagen, U. R. Propagating Nanocavity-Enhanced Rapid Crystallization of Silicon Thin Films. *Nano Lett.* 13: 5735–5739; 2013.
- [24] Özmen, Ö. T.; Karaman, M.; Turan, R. Polysilicon thin films fabricated by solid phase crystallization using reformed crystallization annealing technique. *Thin Solid Films* 551: 181–187; 2014.
- [25] Spinella, C.; Lombardo, S.; Priolo, F. Crystal grain nucleation in amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* 84: 5383–5414; 1998.
- [26] Köster, U. Crystallization of Amorphous Silicon Films. *Phys. status solidi (a)* 48: 313–321; 1987.

-
- [27] Ruggeri, R.; Privitera, V.; Spinella, C.; Fazio, E.; Neri, F.; De Bastiani, R.; Grimaldi, M. G.; Di Stefano, M. A.; Di Marco, S.; Mannino, G. Crystallization of Deposited Amorphous Silicon by Infrared Laser Irradiation. *J. Electrochem. Soc.* 158: H25–H29; 2011.
- [28] Custer, J.; Thompson, M.; Eaglesham, D.; Jacobson, D.; Poate, J. Epitaxial growth versus nucleation in amorphous Si doped with Cu and Ag. *J. Mater. Res.* 8: 820–829; 1993.
- [29] Sontheimer, T.; Scherf, S.; Klimm, C.; Becker, C.; Rech, B. Characterization and control of crystal nucleation in amorphous electron beam evaporated silicon for thin film solar cells. *J. Appl. Phys.* 110: 63530; 2011.
- [30] Straub, A.; Widenborg, P. I.; Sproul, A.; Huang, Y.; Harder, N.-P.; Aberle, A. G. Fast and non-destructive assessment of epitaxial quality of polycrystalline silicon films on glass by optical measurements. *J. Cryst. Growth* 265: 168–173; 2004.
- [31] Tao, Y.; Varlamov, S.; Kunz, O.; Ouyang, Z.; Wong, J.; Soderstrom, T.; Wolf, M.; Egan, R. Effects of annealing temperature on crystallisation kinetics, film properties and cell performance of silicon thin-film solar cells on glass. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 101: 186–192; 2012.
- [32] Farhi, G.; Aouchier, M.; Mohammed-Brahim, T. Study of the solid phase crystallization behavior of amorphous sputtered silicon by X-ray diffraction and electrical measurements. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 72: 551–558; 2002.
- [33] Bisaro, R.; Magariño, J.; Pastol, Y.; Germain, P.; Zellama, K. Transient solid-phase crystallization study of chemically vapor-deposited amorphous silicon films by in situ x-ray diffraction. *Phys. Rev. B* 40: 7655–7662; 1989.
- [34] Bisaro, R.; Proust, N.; Magariño, J.; Zellama, K. Crystallization study of chemically vapour-deposited amorphous silicon films by in situ x-ray diffraction. *Thin Solid Films* 124: 171–177; 1985.
- [35] Zellama, K.; Germain, P.; Squelard, S.; Bourgoin, J. C.; Thomas, P. A. Crystallization in amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* 50: 6995–7000; 1979.
- [36] Landauer, R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures. *J. Appl. Phys.* 23: 779; 1952.
- [37] Mannino, G.; Spinella, C.; Ruggeri, R.; La Magna, A.; Fisicaro, G.; Fazio, E.; Neri, F.; Privitera, V. Crystallization of implanted amorphous silicon during millisecond annealing by infrared laser irradiation. *Appl. Phys. Lett.* 97: 022107; 2010.
- [38] Mchedlidze, T.; Arguirov, T.; Kouteva-Arguirova, S.; Kittler, M. Light induced solid-phase crystallization of Si nanolayers in Si/SiO₂ multiple quantum wells. *J. Appl. Phys.* 107: 124302; 2010.

- [39] Mchedlidze, T.; Arguirov, T.; Kouteva-Arguirova, S.; Kittler, M.; Rölver, R.; Berghoff, B.; Bätzner, D.; Spangenberg, B. Light-induced solid-to-solid phase transformation in Si nanolayers of Si-SiO₂ multiple quantum wells. *Phys. Rev. B* 77: 161304; 2008.
- [40] Bergmann, R. B. Optical in situ monitoring of solid phase crystallization of amorphous silicon. *J. Cryst. Growth* 165: 341–344; 1996.
- [41] Olson, G. L.; Roth, J. A. Kinetics of solid phase crystallization in amorphous silicon. *Mater. Sci. Reports* 3: 1–77; 1988.
- [42] Bauer, M.; Oehme, M.; Sauter, M.; Eifler, G.; Kasper, E. Time resolved reflectivity measurements of silicon solid phase epitaxial regrowth. *Thin Solid Films* 364: 228–232; 2000.
- [43] Lu, G. Q.; Nygren, E.; Aziz, M. J.; Turnbull, D.; White, C. W. Interferometric measurement of the pressure-enhanced crystallization rate of amorphous Si. *Appl. Phys. Lett.* 54: 2583–2585; 1989.
- [44] Kinomura, A.; Williams, J.; Fujii, K. Mass effects on regrowth rates and activation energies of solid-phase epitaxy induced by ion beams in silicon. *Phys. Rev. B* 59: 15214–15224; 1999.
- [45] Tuezuen, O.; Slaoui, A.; Roques, S.; Focsa, A.; Jomard, F.; Ballutaud, D. Solid phase epitaxy on N-type polysilicon films formed by aluminium induced crystallization of amorphous silicon. *Thin Solid Films* 517: 6358–6363; 2009.
- [46] Higashi, S.; Kaku, H.; Okada, T.; Murakami, H.; Miyazaki, S. Crystallization of Si in Millisecond Time Domain Induced by Thermal Plasma Jet Irradiation. *Jpn. J. Appl. Phys.* 45: 4313–4320; 2006.
- [47] Bikowski, A. Keimbildung und -wachstum bei der Festphasenkristallisation von amorphem Silicium - Simulation und Experiment [Diplomarbeit]. Friedrich-Schiller-Universität Jena; 2010.
- [48] Das, C.; Ray, S. Power density in RF PECVD: a factor for deposition of amorphous silicon thin films and successive solid phase crystallization. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 35: 2211–2216; 2002.
- [49] Sriraman, S.; Agarwal, S.; Aydil, E. S.; Maroudas, D. Mechanism of hydrogen-induced crystallization of amorphous silicon. *Nature* 418: 62–65; 2002.
- [50] Jin, Z.; Bhat, G. A.; Yeung, M.; Kwok, H. S.; Wong, M. Nickel induced crystallization of amorphous silicon thin films. *J. Appl. Phys.* 84: 194; 1998.
- [51] Csepregi, L.; Kennedy, E. F.; Gallagher, T. J.; Mayer, J. W.; Sigmon, T. W. Reordering of amorphous layers of Si implanted with ³¹P, ⁷⁵As, and ¹¹B ions. *J. Appl. Phys.* 48: 4234; 1977.
- [52] Chaki, T. K. Solid-phase epitaxy. Effects of irradiation, dopant, and pressure. *Phys. status solidi (a)* 142: 153–166; 1994.

-
- [53] He, S.; Wong, J.; Inn, D.; Hoex, B.; Aberle, A. G.; Sproul, A. B. Influences of oxygen contamination on evaporated poly-Si thin-film solar cells by solid-phase epitaxy. *Thin Solid Films* 518: 4351–4355; 2010.
- [54] Kennedy, E. F.; Csepregi, L.; Mayer, J. W.; Sigmon, T. W. Influence of ^{16}O , ^{12}C , ^{14}N , and noble gases on the crystallization of amorphous Si layers. *J. Appl. Phys.* 48: 4241; 1977.
- [55] Rudawski, N. G.; Jones, K. S.; Morarka, S.; Law, M. E.; Elliman, R. G. Stressed multidirectional solid-phase epitaxial growth of Si. *J. Appl. Phys.* 105: 081101; 2009.
- [56] Park, S. H.; Kim, H. J.; Lee, D. B.; Lee, J. S.; Choi, Y. K.; Kwon, O. M. Heterogeneous crystallization of amorphous silicon expedited by external force fields: a molecular dynamics study. *Superlattices Microstruct.* 35: 205–215; 2004.
- [57] Shanavas, K. V.; Pandey, K. K.; Garg, N.; Sharma, S. M. Computer simulations of crystallization kinetics in amorphous silicon under pressure. *J. Appl. Phys.* 111: 063509; 2012.
- [58] Lichtenstein, N.; Baettig, R.; Brunner, R.; Müller, J.; Valk, B.; Gawlik, A.; Bergmann, J.; Falk, F. Scalable, high power line focus diode laser for crystallizing of silicon thin films. *Phys. Procedia* 5: 109–117; 2010.
- [59] Morimoto, Y.; Jinno, Y.; Hirai, K.; Ogata, H.; Yamada, T.; Yoneda, K. Influence of the grain boundaries and intragrain defects on the performance of poly-Si thin film transistors. *J. Electrochem. Soc.* 144: 2495–2501; 1997.
- [60] Mahan, J. E. Physical vapor deposition of thin films. New York: Wiley; 2000.
- [61] Mattox, D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. Handb. Phys. Vap. Depos. Process. (Second Ed. Norwich: William Andrew; 2010.
- [62] Tompkins, H. G.; Irene, E. A. Handbook of ellipsometry. Norwich: William Andrew; 2005.
- [63] Fujiwara, H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. Chichester: Wiley; 2007.
- [64] Toll, J. Causality and the Dispersion Relation: Logical Foundations. *Phys. Rev.* 104: 1760–1770; 1956.
- [65] Smith, D. Y.; Inokuti, M.; Karstens, W. A generalized Cauchy dispersion formula and the refractivity of elemental semiconductors. *J. Phys. Condens. Matter* 13: 3883–3893; 2001.
- [66] Jellison, G. E.; Modine, F. a. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Appl. Phys. Lett.* 69: 371–373; 1996.

- [67] Palik, E. D. Handbook of Optical Constants of Solids. Orlando: Academic Press; 1985.
- [68] Drude, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Ann. Phys.* 306: 566–613; 1900.
- [69] Schmidt, T.; Gawlik, A.; Schneidewind, H.; Ihring, A.; Andrä, G.; Falk, F. Experimental setup for investigating silicon solid phase crystallization at high temperatures. *Opt. Express* 21: 16296–16304; 2013.
- [70] Betriebsanleitung Rofin DL X75 S Diodenlaser. Rofin-Sinar; 2000.
- [71] Schmidt, T. Untersuchungen zur epitaktischen Kristallisation von Silicium mit einem Diodenlaser [Diplomarbeit]. Friedrich-Schiller-Universität Jena; 2010.
- [72] Polk, D.; Boudreaux, D. Tetrahedrally Coordinated Random-Network Structure. *Phys. Rev. Lett.* 31: 92–95; 1973.
- [73] Roorda, S.; Sinke, W.; Poate, J.; Jacobson, D.; Dierker, S.; Dennis, B.; Eaglesham, D.; Spaepen, F.; Fuoss, P. Structural relaxation and defect annihilation in pure amorphous silicon. *Phys. Rev. B* 44: 3702–3725; 1991.
- [74] Coffa, S.; Priolo, F.; Battaglia, A. Defect production and annealing in ion-implanted amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.* 70: 3756–3759; 1993.
- [75] Priolo, F.; Coffa, S.; Battaglia, A. Defect evolution during ion bombardment of amorphous Si probed by in situ conductivity measurements. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 90: 314–321; 1994.
- [76] Reitano, R.; Grimaldi, M. G.; Baeri, P.; Borghesi, A.; Sassella, A. Spectroscopic ellipsometry study of the relaxation state of amorphous silicon. *Thin Solid Films* 233: 203–206; 1993.
- [77] Zammit, U.; Madhusoodanan, K.; Scudieri, F.; Mercuri, F.; Wendler, E.; Wesch, W. Optical-absorption study of structural relaxation of ion-implanted a-Si. *Phys. Rev. B* 49: 2163–2166; 1994.
- [78] Donovan, E. P.; Spaepen, F.; Turnbull, D.; Poate, J. M.; Jacobson, D. C. Heat of crystallization and melting point of amorphous silicon. *Appl. Phys. Lett.* 42: 698–700; 1983.
- [79] Baeri, P.; Campisano, S. U.; Grimaldi, M. G.; Rimini, E. Experimental investigation of the amorphous silicon melting temperature by fast heating processes. *J. Appl. Phys.* 53: 8730–8733; 1982.
- [80] Thompson, M. O.; Galvin, G. J.; Mayer, J. W.; Percy, P. S.; Poate, J. M.; Jacobson, D. C.; Cullis, A. G.; Chew, N. G. Melting Temperature and Explosive Crystallization of Amorphous Silicon during Pulsed Laser Irradiation. *Phys. Rev. Lett.* 52: 2360–2363; 1984.

-
- [81] Kuo, C.-C. Observation of explosive crystallization during excimer laser annealing using in situ time-resolved optical reflection and transmission measurements. *J. Mater. Process. Technol.* 209: 2978–2985; 2009.
 - [82] Kuo, C.-C. Dynamical resolidification behavior of silicon thin films during frontside and backside excimer laser annealing. *Opt. Lasers Eng.* 49: 804–810; 2011.
 - [83] Fogarassy, E.; de Unamuno, S.; Prevot, B.; Harrer, T.; Maresch, S. Experimental and numerical analysis of surface melt dynamics in 200 ns-excimer laser crystallization of a-Si films on glass. *Thin Solid Films* 383: 48–52; 2001.
 - [84] Kokorowski, S.; Olson, G.; Roth, J.; Hess, L. Investigation of the Melting Temperature of Amorphous Silicon. *Phys. Rev. Lett.* 48: 498–501; 1982.
 - [85] Fuchs, M. S. K. Optical properties of liquid silicon: the integral equation approach. *J. Phys. Condens. Matter* 12: 4341–4351; 2000.
 - [86] Ravindra, N. M.; Sopori, B.; Gokce, O. H.; Cheng, S. X.; Shenoy, A.; Jin, L.; Abedrabbo, S.; Chen, W.; Zhang, Y. Emissivity Measurements and Modeling of Silicon-Related Materials: An Overview. *Int. J. Thermophys.* 22: 1593–1611; 2001.
 - [87] Dowden, J. M. The Mathematics of Thermal Modeling: An Introduction to the Theory of Laser Material Processing. Boca Raton: Chapman and Hall/CRC; 2001.
 - [88] Goldsmid, H. J.; Kaila, M. M.; Paul, G. L. Thermal conductivity of amorphous silicon. *Phys. status solidi (a)* 76: K31–K33; 1983.
 - [89] De Unamuno, S.; Fogarassy, E. A thermal description of the melting of c- and a-silicon under pulsed excimer lasers. *Appl. Surf. Sci.* 36: 1–11; 1989.
 - [90] Marín, E. Characteristic dimensions for heat transfer. *Lat. Am. J. Phys. Educ.* 4: 56–60; 2010.
 - [91] Stenzel, O. The physics of thin film optical spectra. Berlin: Springer; 2005.
 - [92] Sun, B. K.; Zhang, X.; Grigoropoulos, C. P. Spectral optical functions of silicon in the range of 1.13–4.96 eV at elevated temperatures. *Int. J. Heat Mass Transf.* 40: 1591–1600; 1997.
 - [93] Stanworth, J. E. Physical Properties of Glass. Oxford: Clarendon Press; 1950.
 - [94] Schott Borofloat 33. [besucht am 15.05.2014]. http://www.schott.com/borofloat/german/download/borofloat_33_de.pdf.
 - [95] Mikol, E. P. The thermal Conductivity of molybdenum over the temperature range 1000–2100 °F. Oak Ridge: Technical Information Service; 1952.
 - [96] Heraeus Quarzglas. [besucht am 15.12.2013]. http://heraeus-quarzglas.de/de/quarzglas/thermalproperties/Thermal_properties.aspx.

- [97] Stolk, P.; Polman, A.; Sinke, W. Experimental test of kinetic theories for heterogeneous freezing in silicon. *Phys. Rev. B* 47: 5–13; 1993.
- [98] Donovan, E. P.; Spaepen, F.; Turnbull, D.; Poate, J. M.; Jacobson, D. C. Calorimetric studies of crystallization and relaxation of amorphous Si and Ge prepared by ion implantation. *J. Appl. Phys.* 57: 1795–1804; 1985.
- [99] Falk, F. Thermodynamik und Kinetik der Phasenübergänge [Vorlesungsskript]. Friedrich-Schiller-Universität Jena; 2011.
- [100] Chang, C.-H.; Chao, L.-S. Modeling analysis of melting and solidifying processes in excimer laser crystallization of a-Si films with effective specific heat-enthalpy method. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 35: 571–576; 2008.
- [101] Glazov, V. M.; Pashinkin, A. S. The Thermophysical Properties (Heat Capacity and Thermal Expansion) of Single-Crystal Silicon. *High Temp.* 39: 413–419; 2001.
- [102] Magomedov, Y. B.; Gadjiev, G. G. High-temperature thermal conductivity of silicon in the solid and liquid states. *High Temp.* 46: 422–424; 2008.
- [103] Fotheringham, U.; Lentz, F.-T. Active thermal conductivity of hot glass. *Glas. Sci. Technol.* 67: 335–342; 1994.
- [104] Bergmann, J.; Heusinger, M.; Andrä, G.; Falk, F. Temperature dependent optical properties of amorphous silicon for diode laser crystallization. *Opt. Express* 20: A856–A863; 2012.
- [105] Schäfer, K.; Hellwege, K. H. Landolt-Börnstein. II. Band: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen. 8. Teil: Optische Konstanten. Berlin: Springer; 1962.
- [106] Inspec. Properties of Amorphous Silicon. New York / London: Inspec; 1985.
- [107] Do, N.; Klees, L.; Leung, P. T.; Tong, F.; Leung, W. P.; Tam, A. C. Temperature dependence of optical constants for amorphous silicon. *Appl. Phys. Lett.* 60: 2186–2188; 1992.
- [108] Yavas, O.; Do, N.; Tam, A. C.; Leung, P. T.; Leung, W. P.; Park, H. K.; Grigoropoulos, C. P.; Boneberg, J.; Leiderer, P. Temperature dependence of optical properties for amorphous silicon at wavelengths of 6328 and 752 nm. *Opt. Lett.* 18: 540–542; 1993.
- [109] Hoyland, J. D.; Sands, D. Temperature dependent refractive index of amorphous silicon determined by time-resolved reflectivity during low fluence excimer laser heating. *J. Appl. Phys.* 99: 63516; 2006.
- [110] Jellison, G. E.; Modine, F. A. Optical absorption of silicon between 1.6 and 4.7 eV at elevated temperatures. *Appl. Phys. Lett.* 41: 180–182; 1982.
- [111] Jellison, G. E.; Modine, F. A. Optical functions of silicon at elevated temperatures. *J. Appl. Phys.* 76: 3758–3761; 1994.

-
- [112] Wu, D. T. Nucleation Theory. *Solid State Phys.* 50: 37–187; 1996.
- [113] Gránásy, L. Diffuse interface theory for homogeneous vapor condensation. *J. Chem. Phys.* 104: 5188–5198; 1996.
- [114] Fokin, V. M.; Zanolto, E. D.; Yuritsyn, N. S.; Schmelzer, J. W. P. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. *J. Non. Cryst. Solids* 352: 2681–2714; 2006.
- [115] Gránásy, L.; James, P. F. Transient nucleation in oxide glasses: The effect of interface dynamics and subcritical cluster population. *J. Chem. Phys.* 111: 737–749; 1999.
- [116] Kelton, K. F.; Greer, A. L.; Thompson, C. V. Transient nucleation in condensed systems. *J. Chem. Phys.* 79: 6261–6276; 1983.
- [117] Freitas, M. C.; Costa, D. I. G.; Cabral, A. A.; Gomes, A. R.; Mercury, J. M. R. Effect of different approaches to decouple the dependence of nuclei-liquid surface energy on size and temperature. *Mater. Res.* 12: 101–106; 2009.
- [118] Horsch, M.; Vrabec, J.; Hasse, H. Modification of the classical nucleation theory based on molecular simulation data for surface tension, critical nucleus size, and nucleation rate. *Phys. Rev. E* 78: 11603; 2008.
- [119] Frenkel, J. I. Kinetic theory of liquids. Oxford: Clarendon Press; 1947.
- [120] Shneidman, V. A. Size distribution of new-phase particles during transient condensation of a supercooled gas. *Sov. Phys. - Tech. Phys.* 32: 76–81; 1987.
- [121] Wakeshima, H. Time Lag in the Self-Nucleation. *J. Chem. Phys.* 22: 1614–1615; 1954.
- [122] Chakraverty, B. K. Kinetics of clustering processes. *Surf. Sci.* 4: 205–220; 1966.
- [123] Kashchiev, D. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. *Surf. Sci.* 14: 209–220; 1969.
- [124] Whittaker, E. T. . G. N. W. A Course of Modern Analysis. Cambridge: Cambridge University Press; 2009.
- [125] Becker, R.; Döring, W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Ann. Phys.* 416: 719–752; 1935.
- [126] Donovan, E. P.; Spaepen, F.; Poate, J. M.; Jacobson, D. C. Homogeneous and interfacial heat releases in amorphous silicon. *Appl. Phys. Lett.* 55: 1516–1518; 1989.
- [127] Gránásy, L.; James, P. F. Non-classical theory of crystal nucleation: application to oxide glasses: review. *J. Non. Cryst. Solids* 253: 210–230; 1999.
- [128] Katz, J. L. Homogeneous nucleation theory and experiment: A survey. *Pure Appl. Chem.* 64: 1661–1666; 1992.

- [129] Kalikmanov, V.; van Dongen, M. Self-consistent cluster approach to the homogeneous kinetic nucleation theory. *Phys. Rev. E* 47: 3532–3539; 1993.
- [130] Iverson, R. B.; Reif, R. Recrystallization of amorphized polycrystalline silicon films on SiO₂: Temperature dependence of the crystallization parameters. *J. Appl. Phys.* 62: 1675–1681; 1987.
- [131] Jackson, K. A.; Chalmers, B. Kinetics of Solidification. *Can. J. Phys.* 34: 473–490; 1956.
- [132] Kolmogorov, A. N. N. Statistical theory of crystallization of metals. *Bull. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser.* 1: 355–359; 1937.
- [133] Johnson, W. A.; Mehl, R. F. Reaction Kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 135: 396–415; 1939.
- [134] Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *J. Chem. Phys.* 7: 1103–1112; 1939.
- [135] Avrami, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. *J. Chem. Phys.* 9: 177–184; 1941.
- [136] Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.* 8: 212–224; 1940.
- [137] Weinberg, M. C.; Birnie, D. P.; Shneidman, V. A. Crystallization kinetics and the JMAK equation. *J. Non. Cryst. Solids* 219: 89–99; 1997.
- [138] Masaki, Y.; LeComber, P. G.; Fitzgerald, A. G. Solid phase crystallization of thin films of Si prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* 74: 129–134; 1993.
- [139] Thomas, P.; Brodsky, M.; Kaplan, D.; Lepine, D. Electron spin resonance of ultrahigh vacuum evaporated amorphous silicon: In situ and ex situ studies. *Phys. Rev. B* 18: 3059–3073; 1978.
- [140] Lietoila, A.; Wakita, T.; Sigman, T. W.; Gibbons, J. F. Epitaxial regrowth of intrinsic, 31P-doped and compensated (31P+11B-doped) amorphous Si. *J. Appl. Phys.* 53: 4399–4405; 1982.
- [141] Csepregi, L.; Kennedy, E. F.; Mayer, J. W.; Sigmon, T. W. Substrate-orientation dependence of the epitaxial regrowth rate from Si-implanted amorphous Si. *J. Appl. Phys.* 49: 3906–3911; 1978.
- [142] Kumomi, H.; Shi, F. Direct measurement of the free-energy barrier to nucleation from the size distribution of dendritic crystallites in a-Si thin films. *Phys. Rev. B* 52: 16753–16761; 1995.
- [143] Shi, F. G. Direct measurement of free-energy barrier to nucleation of crystallites in amorphous silicon thin films. *J. Appl. Phys.* 76: 5149; 1994.

-
- [144] Tu, K. N. Measurement of the interfacial energy between amorphous Si and crystalline Si. *Appl. Phys. A Solids Surfaces* 53: 32–34; 1991.
- [145] Wang, Z.; Wang, J.; Jeurgens, L.; Mittemeijer, E. Thermodynamics and mechanism of metal-induced crystallization in immiscible alloy systems: Experiments and calculations on Al/a-Ge and Al/a-Si bilayers. *Phys. Rev. B* 77: 45424; 2008.
- [146] Müller, H.-J.; Heinig, K.-H. Amorphous-to-polycrystalline transformation of Si by rapid thermal annealing studied by computer simulation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 22: 524–527; 1987.
- [147] Kumomi, H.; Yonehara, T. Transient nucleation and manipulation of nucleation sites in solid-state crystallization of a-Si films. *J. Appl. Phys.* 75: 2884–2901; 1994.
- [148] Gerthsen, C.; Vogel, H. Physik: ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen. Berlin: Springer; 1989.
- [149] Kube, R.; Bracht, H.; Hüger, E.; Schmidt, H.; Hansen, J. L.; Larsen, A. N.; Ager, J. W.; Haller, E. E.; Geue, T.; Stahn, J. Contributions of vacancies and self-interstitials to self-diffusion in silicon under thermal equilibrium and nonequilibrium conditions. *Phys. Rev. B* 88: 85206; 2013.
- [150] Shimizu, Y.; Uematsu, M.; Itoh, K. Experimental Evidence of the Vacancy-Mediated Silicon Self-Diffusion in Single-Crystalline Silicon. *Phys. Rev. Lett.* 98: 95901; 2007.
- [151] Khait, Y. L.; Weil, R. Arrhenius parameters and the compensation effect in crystallization and diffusion in amorphous Si:H(F) in the presence or absence of metal contacts. *J. Appl. Phys.* 78: 6504–6513; 1995.
- [152] Bracht, H.; Haller, E.; Clark-Phelps, R. Silicon Self-Diffusion in Isotope Heterostructures. *Phys. Rev. Lett.* 81: 393–396; 1998.
- [153] Shi, F. G.; Seinfeld, J. H. Nucleation in the pre-coalescence stages: universal kinetic laws. *Mater. Chem. Phys.* 37: 1–15; 1994.
- [154] Drosd, R.; Washburn, J. Some observations on the amorphous to crystalline transformation in silicon. *J. Appl. Phys.* 53: 397–403; 1982.
- [155] Williams, J.; Elliman, R. Role of Electronic Processes in Epitaxial Recrystallization of Amorphous Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* 51: 1069–1072; 1983.
- [156] Batstone, J. L. In situ crystallization of amorphous silicon in the transmission electron microscope. *Philos. Mag. A* 67: 51–72; 1993.
- [157] Kirtikar, A. S.; Morgiel, J.; Sinclair, R.; Wu, I.-W.; Chiang, A. An in Situ HREM Study of Crystal Nucleation in Amorphous Silicon thin Films. *MRS Proc.* 202: 627–632; 2011.

- [158] Sinclair, R.; Morgiel, J.; Kirtikar, A. S.; Wu, I.-W.; Chiang, A. Direct observation of crystallization in silicon by in situ high-resolution electron microscopy. *Ultramicroscopy* 51: 41–45; 1993.
- [159] Toet, D.; Koopmans, B.; Bergmann, R. B.; Richards, B.; Santos, P. V.; Albrecht, M.; Krinke, J. Large area polycrystalline silicon thin films grown by laser-induced nucleation and solid phase crystallization. *Thin Solid Films* 296: 49–52; 1997.
- [160] Haji, L.; Joubert, P.; Stoemenos, J.; Economou, N. A. Mode of growth and microstructure of polycrystalline silicon obtained by solid-phase crystallization of an amorphous silicon film. *J. Appl. Phys.* 75: 3944–3952; 1994.
- [161] Mele, L.; Santagata, F.; Iervolino, E.; Mihailovic, M.; Rossi, T.; Tran, A. T.; Schellevis, H.; Creemer, J. F.; Sarro, P. M. Sputtered molybdenum as conductive material for high-temperature microhotplates. *16th Int. Solid-State Sensors, Actuators Microsystems Conf.* Beijing: IEEE; 2011.: 2690–2693.
- [162] Material Properties Molybdenum. [besucht am 15.05.2014].
<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=ef57c33963404798ad0301a05692312a>.
- [163] Herve, P.; Sadou, A. Determination of the complex index of refractory metals at high temperatures: Application to the determination of thermo-optical properties. *Infrared Phys. Technol.* 51: 249–255; 2008.
- [164] Barnes, B. T. Optical Constants of Incandescent Refractory Metals. *J. Opt. Soc. Am.* 56: 1546–1549; 1966.
- [165] Coefficients of Linear Thermal Expansion. [besucht am 15.05.2014].
http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html.
- [166] Gokhale, A. B.; Abbaschian, G. J. The Mo-Si (Molybdenum-Silicon) system. *J. Phase Equilibria* 12: 493–498; 1991.
- [167] Knaepen, W.; Detavernier, C.; Van Meirhaeghe, R. L.; Jordan Sweet, J.; Lavoie, C. In-situ X-ray Diffraction study of Metal Induced Crystallization of amorphous silicon. *Thin Solid Films* 516: 4946–4952; 2008.
- [168] Gulbransen, E. A.; Andrew, K. F.; Brassart, F. A. Oxidation of Molybdenum 550° to 1700°C. *J. Electrochem. Soc.* 110: 952–959; 1963.
- [169] Huang, P.; Huang, C.; Lin, M.; Chou, C.; Hsu, C.; Kuo, C. The Effect of Sputtering Parameters on the Film Properties of Molybdenum Back Contact for CIGS Solar Cells. *Int. J. Photoenergy* 2013: 1–8; 2013.
- [170] Brixner, B. Refractive-Index Interpolation for Fused Silica. *J. Opt. Soc. Am.* 57: 674–676; 1967.
- [171] Wray, J. H.; Neu, J. T. Refractive Index of Several Glasses as a Function of Wavelength and Temperature. *J. Opt. Soc. Am.* 59: 774–776; 1969.

-
- [172] Toyoda, T.; Yabe, M. The temperature dependence of the refractive indices of fused silica and crystal quartz. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 16: L97–L100; 1983.
- [173] Hansen, G. P.; Krishnan, S.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. Ellipsometric method for the measurement of temperature and optical constants of incandescent transition metals. *Appl. Opt.* 28: 1885–1896; 1989.
- [174] Islam, M. N.; Pradhan, A.; Kumar, S. Effects of crystallite size distribution on the Raman-scattering profiles of silicon nanostructures. *J. Appl. Phys.* 98: 024309; 2005.
- [175] Huang, L.; Jin, J.; Shi, W.-M.; Yuan, Z.-J.; Yang, W.-G.; Cao, Z.-C.; Wang, L.-J.; Zhou, J.; Lou, Q.-H. UV—visible spectral characterization and density functional theory simulation analysis on laser-induced crystallization of amorphous silicon thin films. *Chinese Phys. B* 23: 34208; 2014.
- [176] Momose, M.; Hirasaka, M.; Furukawa, Y. Raman spectroscopic study on boron-doped silicon nanoparticles. *Vib. Spectrosc.* 72: 62–65; 2014.
- [177] Iqbal, Z.; Veprek, S. Raman scattering from hydrogenated microcrystalline and amorphous silicon. *J. Phys. C Solid State Phys.* 15: 377–392; 1982.
- [178] Weinberg, M. C. Surface nucleated transformation kinetics in 2- and 3-dimensional finite systems. *J. Non. Cryst. Solids* 134: 116–122; 1991.
- [179] Weinberg, M. C. Transformation kinetics of particles with surface and bulk nucleation. *J. Non. Cryst. Solids* 142: 126–132; 1992.
- [180] Weinberg, M.; Kapral, R. Phase transformation kinetics in finite inhomogeneously nucleated systems. *J. Chem. Phys.* 91: 7146–7152; 1989.
- [181] Shneidman, V. A.; Weinberg, M. C. Induction time in transient nucleation theory. *J. Chem. Phys.* 97: 3621–3628; 1992.
- [182] Shneidman, V. A.; Weinberg, M. C. The effects of transient nucleation and size-dependent growth rate on phase transformation kinetics. *J. Non. Cryst. Solids* 160: 89–98; 1993.
- [183] Shneidman, V. A.; Hänggi, P. Initiation of a phase transition by preexisting nuclei. *J. Chem. Phys.* 101: 1503–1512; 1994.
- [184] Kumomi, H.; Shi, F. Alternative Origin of Log-Normal Size Distributions of Crystallites in Controlled Solid-Phase Crystallization of Amorphous Si Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* 82: 2717–2720; 1999.
- [185] Bergmann, R. B.; Shi, F. G.; Queisser, H. J.; Krinke, J. Formation of polycrystalline silicon with log-normal grain size distribution. *Appl. Surf. Sci.* 123-124: 376–380; 1998.
- [186] Teran, A. V.; Bill, A.; Bergmann, R. B. Time-evolution of grain size distributions in random nucleation and growth crystallization processes. *Phys. Rev. B* 81: 75319; 2010.

- [187] Bergmann, R. B.; Bill, A. On the origin of logarithmic-normal distributions: An analytical derivation, and its application to nucleation and growth processes. *J. Cryst. Growth* 310: 3135–3138; 2008.
- [188] Song, D.; Inns, D.; Straub, A.; Terry, M. L.; Campbell, P.; Aberle, A. G. Solid phase crystallized polycrystalline thin-films on glass from evaporated silicon for photovoltaic applications. *Thin Solid Films* 513: 356–363; 2006.
- [189] Spinella, C.; Lombardo, S. A.; Priolo, F. Shape of grain size distributions during crystal grain nucleation in a-Si. *Thin Solid Films* 337: 90–92; 1999.
- [190] Ossadnik, C.; Vepřek, S.; Gregora, I. Applicability of Raman scattering for the characterization of nanocrystalline silicon. *Thin Solid Films* 337: 148–151; 1999.
- [191] Smilgies, D.-M. Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors. *J. Appl. Crystallogr.* 42: 1030–1034; 2009.
- [192] Langford, J. I. The variance and other measures of line broadening in powder diffractometry. I. Practical considerations. *J. Appl. Crystallogr.* 1: 48–59; 1968.
- [193] Sánchez-Bajo, F.; Cumbreira, F. L. The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis. *J. Appl. Crystallogr.* 30: 427–430; 1997.
- [194] Horle, A. Kristallisationskinetik von amorphem Silizium unter XRD-Beobachtung [Bachelorarbeit]. Ernst-Abbe-Fachhochschule Jena; 2013.
- [195] Roura, P.; Farjas, J. Structural relaxation kinetics for first- and second-order processes: Application to pure amorphous silicon. *Acta Mater.* 57: 2098–2107; 2009.
- [196] Sinke, W. C.; Roorda, S. Aspects of silicon crystallization. *J. Cryst. Growth* 99: 222–228; 1990.
- [197] Roorda, S.; Doorn, S.; Sinke, W.; Scholte, P.; van Loenen, E. Calorimetric evidence for structural relaxation in amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.* 62: 1880–1883; 1989.
- [198] Yelon, A.; Movaghar, B.; Crandall, R. S. Multi-excitation entropy: its role in thermodynamics and kinetics. *Reports Prog. Phys.* 69: 1145–1194; 2006.
- [199] Beeman, D.; Tsu, R.; Thorpe, M. Structural information from the Raman spectrum of amorphous silicon. *Phys. Rev. B* 32: 874–878; 1985.
- [200] Kail, F.; Farjas, J.; Roura, P.; Secouard, C.; Nos, O.; Bertomeu, J.; Alzina, F.; Roca i Cabarrocas, P. Relaxation and derelaxation of pure and hydrogenated amorphous silicon during thermal annealing experiments. *Appl. Phys. Lett.* 97: 31918; 2010.
- [201] Roorda, S.; Lavigueur, Y. Solid phase epitaxial regrowth of amorphous silicon is not affected by structural relaxation. *Philos. Mag.* 90: 3787–3794; 2010.

-
- [202] Pécz, B.; Dobos, L.; Panknin, D.; Skorupa, W.; Lioutas, C.; Vouroutzis, N. Crystallization of amorphous-Si films by flash lamp annealing. *Appl. Surf. Sci.* 242: 185–191; 2005.
- [203] Liu, F.; Romero, M. J.; Jones, K. M.; Norman, A. G.; Al-Jassim, M. M.; Inns, D.; Aberle, A. G. Intragrain defects in polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass by aluminum-induced crystallization and subsequent epitaxy. *Thin Solid Films* 516: 6409–6412; 2008.
- [204] Höger, I.; Schmidt, T.; Landgraf, A.; Schade, M.; Gawlik, A.; Andrä, G.; Leipner, H. S.; Falk, F. In situ excimer laser irradiation as cleaning tool for solid phase epitaxy of laser crystallized polycrystalline silicon thin films. *Phys. status solidi (a)* 210: 2729–2735; 2013.
- [205] Hung, L. S.; Lau, S. S.; von Allmen, M.; Mayer, J. W.; Ullrich, B. M.; Baker, J. E.; Williams, P.; Tseng, W. F. Epitaxial growth of Si deposited on (100) Si. *Appl. Phys. Lett.* 37: 909–911; 1980.
- [206] Von Allmen, M.; Lau, S. S.; Mayer, J. W.; Tseng, W. F. Solid-state epitaxial growth of deposited Si films. *Appl. Phys. Lett.* 35: 280–282; 1979.
- [207] Ziegler, J. F.; Biersack, J. P.; Ziegler, M. D. SRIM Tutorial #1. SRIM; 2008.
- [208] Schmidt, T.; Höger, I.; Gawlik, A.; Andrä, G.; Falk, F. Solid phase epitaxy of silicon thin films by diode laser irradiation for photovoltaic applications. *Thin Solid Films* 520: 7087–7092; 2012.
- [209] Andrä, G.; Bergmann, J.; Falk, F. Laser crystallized multicrystalline silicon thin films on glass. *Thin Solid Films* 487: 77–80; 2005.
- [210] Morita, M.; Ohmi, T.; Hasegawa, E.; Kawakami, M.; Suma, K. Control factor of native oxide growth on silicon in air or in ultrapure water. *Appl. Phys. Lett.* 55: 562–564; 1989.
- [211] Kern, W. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. *J. Electrochem. Soc.* 137: 1887–1892; 1990.
- [212] Gimpel, T.; Höger, I.; Falk, F.; Schade, W.; Kontermann, S. Electron backscatter diffraction on femtosecond laser sulfur hyperdoped silicon. *Appl. Phys. Lett.* 101: 111911; 2012.
- [213] Schmidt, T.; Lábár, J. L.; Falk, F. TEM analysis of Si thin films prepared by diode laser induced solid phase epitaxy at high temperatures. *Mater. Lett.* 122: 37–40; 2014.
- [214] Lampin, E.; Krzeminski, C. Molecular dynamics simulations of the solid phase epitaxy of Si: Growth mechanism and orientation effects. *J. Appl. Phys.* 106: 063519; 2009.
- [215] Comfort, J. H.; Garverick, L. M.; Reif, R. Silicon surface cleaning by low dose argon-ion bombardment for low-temperature (750 °C) epitaxial silicon deposition. I. Process considerations. *J. Appl. Phys.* 62: 3388–3397; 1987.

- [216] Sanganeria, M. K. Ultrahigh Vacuum Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition of Epitaxial Silicon on (100) Silicon. *J. Electrochem. Soc.* 142: 3961–3969; 1995.
- [217] Material Properties SiO₂. [besucht am 15.05.2014].
<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=ffccd1bca743445ca3bc1706a52974dd>.
- [218] Said-Bacar, Z.; Leroy, Y.; Antoni, F.; Slaoui, A.; Fogarassy, E. Modeling of CW laser diode irradiation of amorphous silicon films. *Appl. Surf. Sci.* 257: 5127–5131; 2011.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Strahlprofil im Fokus des DL X75 S Diodenlasers aufgenommen mit einer Strahlprofilkamera.....	13
Abbildung 2-2:	Schematische Darstellung des Strahlverlaufs für die Homogenisierung des Diodenlasers (WinABCD).....	14
Abbildung 2-3:	Einfluss der Verkipfung der MLA gegen den Laser auf die Homogenität des Flecks.	15
Abbildung 2-4:	Finales Strahlprofil (links) und Homogenität (rechts) des erzeugten Flecks.	15
Abbildung 2-5:	Fotografierter und schematischer Aufbau zur TRR-Messung.....	16
Abbildung 2-6:	Reflexionssignal und Durchlicht-Mikroskopbilder einer a-Si-Schicht (575 nm) auf Borofloat 33-Glas.	18
Abbildung 3-1:	Temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität von Silizium.....	26
Abbildung 3-2:	Temperaturverläufe beim Bestrahlen eines Schichtsystems auf Glas (2.5 kW/cm ² , 475 nm a-Si / Borofloat 33).	27
Abbildung 3-3:	Konzept der aktiven Wärmeleitfähigkeit bei semitransparentem Glas (aus [103]).	29
Abbildung 3-4:	Berechnete Oberflächentemperatur von 500 nm a-Si auf Glas bestrahlt mit 3 kW/cm ²	30
Abbildung 3-5:	Berechnete Temperaturverläufe für zwei verschiedene Siliziumschichtdicken auf Glas.	30
Abbildung 3-6:	Reflexion, Transmission und Absorption für eine 500 nm dicke Siliziumschicht auf Borofloat 33.....	32
Abbildung 3-7:	Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten amorphen Siliziums.	33
Abbildung 3-8:	Vergleich des gemessenen und experimentellen Festphasenübergangs in Silizium für verschiedene Schichtdicken.	34
Abbildung 4-1:	Freie Enthalpie eines Keims in Abhängigkeit der Atomanzahl.	38
Abbildung 4-2:	Keimverteilung bei der SPC von Silizium zu verschiedenen Zeitpunkten (links) und numerisch sowie analytisch berechnete Keimbildungsrate (rechts).	42
Abbildung 4-3:	Vergleich numerischer Keimbildungsraten.....	44
Abbildung 4-4:	Unterschied der freien Enthalpien von c-Si zu a-Si.	49
Abbildung 4-5:	Wachstumsgeschwindigkeiten bei der SPE von <100>-orientiertem Silizium.	52
Abbildung 5-1:	Bestrahlter Bereich einer Probe mit Mo auf Si/SiO ₂	59
Abbildung 5-2:	Schichtaufbau zur Messung der SPC bei der Diodenlaserbestrahlung.	60
Abbildung 5-3:	Gemessene Reflexionskurven (gegeneinander verschoben) im Vergleich zum berechneten Temperaturverlauf an der Oberseite im Bestrahlungszentrum.	61

Abbildung 5-4:	Temperaturverteilung an der Probenoberfläche zu verschiedenen Zeitpunkten für die in Abbildung 5-3 gezeigte Bestrahlung.	63
Abbildung 5-5:	Kristalliner Anteil eines bestrahlten Bereiches vermessen durch Raman-Spektroskopie.	63
Abbildung 5-6:	Leistung, Temperatur sowie vorder- und rückseitige TRR-Kurven für zwei verschieden konstruierte Leistungskurven.	65
Abbildung 5-7:	Errechnete Temperatur in Abhängigkeit der maximalen Laserintensität für die konstruierte Leistungskurve.	67
Abbildung 5-8:	Gemessene TRR-Kurven für verschiedene Laserleistungen.	68
Abbildung 5-9:	Berechnete Rückseitenreflektivität ($\lambda = 633 \text{ nm}$) in Abhängigkeit des kristallinen Anteils der Siliziumschicht für verschiedene Temperaturen.	69
Abbildung 5-10:	Schematische Darstellung der betrachteten Bereiche zur Herleitung des kristallinen Anteils.	71
Abbildung 5-11:	Schematische Darstellung zur Verdeutlichung des Beitrages von Oberflächen- und Volumenkeimen zum kristallinen Anteil.	72
Abbildung 5-12:	Abhängigkeit des durch TRR gemessenen kristallinen Anteils von α (links) und D (rechts).	74
Abbildung 5-13:	Veranschaulichung zur Notwendigkeit einer Keimverzögerungszeit.	76
Abbildung 5-14:	Einfluss des realen Temperaturverlaufs auf den kristallinen Anteil.	77
Abbildung 5-15:	Ergebnisse der XRD-Messung zur Bestimmung der mittleren Kristallitgröße nach der Kristallisation.	80
Abbildung 5-16:	Arrhenius-Darstellung der temperaturabhängigen Werte für τ , ν und J^s	82
Abbildung 5-17:	Vergleich der Messdaten dieser Arbeit mit früheren Messungen bei niedrigeren Temperaturen am gleichen Material.	85
Abbildung 5-18:	Simulierter kristalliner Anteil und Epitaxiefortschritt bei Diodenlaserbestrahlung von 575 nm a-Si auf einem Wafer bei verschiedenen Leistungen.	89
Abbildung 5-19:	Mit SRIM-2011 berechnete Amorphisation der Siliziumwafer bei Implantation von Ar^+ -Ionen verschiedener Energie.	91
Abbildung 5-20:	Gemessene (links) und berechnete (rechts) TRR-Signale bei der Bestrahlung von amorphisierten Wafern mit 14 kW/cm^2	92
Abbildung 5-21:	EBSD-Aufnahmen von diodenlaserinduzierten SPE-Bereichen auf Wafern und polykristalliner Dünnschicht mit entsprechender Legende.	94
Abbildung 5-22:	Querschnitts-TEM-Aufnahmen von diodenlaserinduzierten SPE-Bereichen auf Wafern.	95
Abbildung 5-23:	Hochauflöstes TEM-Bild der Grenzfläche zwischen Substrat und epitaktisch gewachsener Schicht.	96

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Gewählter kinetischer Parametersatz für die Betrachtungen in diesem Kapitel.....	43
Tabelle 4-2: Literaturwerte für die Anstiege der Arrhenius-Abhängigkeiten kinetischer Parameter bei der Festphasenkristallisation von Silizium.....	50
Tabelle 4-3: Literaturwerte für die Vorfaktoren der Arrhenius-Abhängigkeiten kinetischer Parameter bei der Festphasenkristallisation von Silizium.....	51
Tabelle 4-4: Zusammenfassung der kinetischen Größen, welche aus den Arrheniusdarstellungen der Kristallisationsparameter ermittelt werden können.....	55
Tabelle 4-5: Zusammenfassung der kinetischen Parameter, die aus den in Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 dargestellten Werten errechnet wurden.....	57
Tabelle 5-1: Ermittelte Aktivierungsenergien für die Keimbildung und die resultierende kritische Keimenergie.	83
Tabelle 5-2: Aus den Messungen zur Diodenlaserkristallisation extrahierte Materialparameter.....	87

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
AFM	atomic force microscopy, Rasterkraftmikroskopie
ALD	atomic layer deposition, Atomlagenabscheidung
a-Si	amorphes Silizium
CNT	classical nucleation theory, klassische Keimbildungstheorie
c-Si	kristallines Silizium
DSC	differential scanning calorimetry, dynamische Differenzkalorimetrie
EBE	electron beam evaporation, Elektronenstrahlverdampfung
EBSD	electron backscatter diffraction, Elektronen-Rückstreu-Beugung
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy, energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMA	effective medium approximation, Näherung des effektiven Mediums
FIB	focused ion beam, fokussierter Ionenstrahl
FWHM	full width half maximum, Halbwertsbreite
IA	Ionenstrahlamorphisation
JMAK	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov
LPCVD	low pressure chemical vapor deposition, Niederdruck-Chemische-Gasphasenabscheidung
MLA	Mikrolinsenarray
PECVD	plasma enhanced chemical vapor deposition, plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SIMS	Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie
SPE	solid phase epitaxy, Festphasenepitaxie
SPC	solid phase crystallization, Festphasenumwandlung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TRR	time resolved reflectivity, zeitaufgelöste Reflexion
UV/VIS	ultravioletter und sichtbarer Spektralbereich
XRD	X-ray diffraction, Röntgenbeugung

Symbol	Bedeutung	mögliche Einheit
A_a	Fläche des Raman-Peaks für a-Si	m^2
A_c	Fläche des Raman-Peaks für c-Si	m^2
A_j^K	Oberfläche des Keims mit j Atomen	m^2
a	mittlerer Atomabstand	m
α_j	Abgaberate von Atomen an einen Keim der Größe j	s^{-1}
α	Absorptionskoeffizient	m^{-1}
β_c	Anlagerungsrate an den kritischen Keim	s^{-1}
β_j	Anlagerungsrate von Atomen an einen Keim der Größe j	s^{-1}
c_s	Schallgeschwindigkeit	m/s
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\text{J}/(\text{kg K})$
Δc_p	Zusatzbeitrag zur spezifischen Wärmekapazität beim Phasenübergang	$\text{J}/(\text{kg K})$
D	Diffusionskoeffizient (Kapitel 4)	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
	Keimdichte an Grenzfläche (Kapitel 5)	m^{-2}
$d_{(\text{Si})}$	Schichtdicke (des Siliziums)	m
d_m	Schmelztiefe	m
\bar{d}	mittlerer Kristallitdurchmesser	m
δ	Breite der Region, in der ΔG_j weniger als kT vom Maximum abweicht	-
E_D	Aktivierungsenergie für die Diffusion	J
E_{J^s}	Aktivierungsenergie der stationären Keimbildungsrate	J
E_v	Aktivierungsenergie des Wachstums	J
E_τ	Aktivierungsenergie der Keimverzögerungszeit	J
E_+	Energiebarriere für Atomanlagerung	J
E_-	Energiebarriere für Atomabspaltung	J
ε	Emissionsgrad (Kapitel 3)	-
	dielektrische Konstante (Kapitel 5)	-
ε_h	dielektrische Konstante des Matrixmaterials	-
f	Zeitverlauf der Laserleistung (Kapitel 3)	-
	Gewichtungsfunktion für Lasereindringtiefe (Kapitel 5)	-
φ	Akkomodations- oder Geometriefaktor	-
g	Ortsverteilung der Laserleistung	-
ΔG_c	freie Enthalpie des kritischen Keims	J
ΔG_j	freie Enthalpie eines Keims der Größe j	J
Δg	Differenz der freien Enthalpien der Phasen pro Atom	J
Δg_{ac}	Enthalpieunterschied der kristallinen und amorphen Phase pro Atom	J
Δg_{cl}	Enthalpieunterschied der kristallinen und flüssigen Phase pro Atom	J
Δg^*	mittlere Energiebarriere für Keimanlagerung- und Abspaltung eines Atoms	J
Δg_v^*	mittlere Energiebarriere für das Keimwachstum	J
H	Häufigkeitsverteilung für Δg^*	-
ΔH	$1/e$ -Breite von H	J
I	absorbierte Laserintensität	$\text{J}/(\text{s m}^2)$
J	Keimbildungsrate	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
J_K	analytische Näherungslösung der Keimbildungsrate nach Kashchiv	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
J_S	analytische Näherungslösung der Keimbildungsrate nach Shneidman	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
J^s	stationäre Keimbildungsrate	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
J_j	Keimbildungsrate, Fluss der Atome von Keimen der Größe j zu $j+1$	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$

J_0	Näherung der Keimbildungsrate mit Hilfe der Sprungfunktion	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
j	Anzahl Atome in einem kristallinen Keim	-
j_c	kritische Anzahl Atome in einem kristallinen Keim	-
j_T	Keimgröße, bei der sich der Wachstumsmechanismus der Keime ändert	-
K	Formfaktor in der Scherrer-Gleichung	-
k	Boltzmann-Konstante	J/K
k_u	Dimensionsfaktor in der JMAK-Form des kristallinen Anteils	s^{-u}
κ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
k	Imaginärteil des Brechungsindex	-
L	Geometriefaktor in der EMA	-
ℓ	Wellenlänge	m
$\lambda_{(i)}$	Erwartungswert der Poissonverteilung (im i -ten Volumen)	-
m_j	Anzahldichte der Keime mit j Atomen	m^{-3}
m_j^0	Anzahldichte der Keim mit j Atomen im thermodynamischen Gleichgewicht	m^{-3}
\bar{m}	mittlere Keimdichte	m^{-3}
N	Gesamtzahl der Teilchen	-
N_j^A	Anzahl der Oberflächenatome im Keim der Größe j	-
n	Anzahldichte der Atome im Material	m^{-3}
\vec{n}	Normalenvektor	-
n	Realteil des Brechungsindex	-
ν	Frequenz der Keimanlagerungs- und absplattversuche von Atomen	s^{-1}
ν_D	Frequenz der Anlagerungs- und absplattversuche von Atomen beim diffusionsgetriebenen Wachstum	s^{-1}
ν_G	Schwingungsfrequenz des Gitters	s^{-1}
ν_v	Frequenz der Anlagerungs- und absplattversuche von Atomen beim makroskopischen Wachstum	s^{-1}
$P_{(i)}$	Wahrscheinlichkeit dafür, dass Punkt von kristallinem Keim überdeckt ist (in i -tem Volumen)	-
P_0	Wahrscheinlichkeit dafür, dass Punkt nicht von kristallinem Keim überdeckt ist	-
$p_{(j)}$	Volumenanteil (der j -ten Komponente) in der EMA	-
Q	Wärmequelle	W/m ³
q	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² K)
r	Keimradius	m
ρ	Dichte	kg/m ³
\mathcal{R}	Reflexionsgrad	-
\mathcal{R}_{\min}	Minimalwert der gemessenen Reflektivität	-
\mathcal{R}_{\max}	Maximalwert der gemessenen Reflektivität	-
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante (Kapitel 3) Grenzflächenspannung (Kapitel 4 und 5)	W/(m ² K ⁴) J/m ²
T	Temperatur	K
T_{amb}	Umgebungstemperatur	K
T_{cl}	Schmelztemperatur kristallinen Siliziums	K
ΔT	Temperaturintervall für die Simulation des Phasenübergangs	K
t	Zeit	s
t_c	charakteristische Kristallisationszeit	s
t_{inc}	Inkubationszeit nach Shneidman	s
t_s	Zeit bis zum Stoppen der Epitaxiefront	s
τ	Keimverzögerungszeit nach Kashchiv	s

τ_s	Keimverzögerungszeit nach Shneidman	s
τ_θ	Keimverzögerungszeit für die Keimbildungsrate mit der Sprungfunktion	s
θ_0	Bragg-Winkel	rad
$\Delta\theta$	FWHM des XRD-Peaks für c-Si	rad
\mathcal{T}	Transmissionsgrad	-
u	Dimensionszahl in der JMAK-Form des kristallinen Anteils	-
$V_{(i)}$	Atomvolumen (Kapitel 4) (i -tes) Teilvolumen (Kapitel 5)	m^3 m^3
V_j^K	Volumen des Keims mit j Atomen	m^3
V_S	Kugelvolumen	m^3
V_{TS}	abgeschnittenes Kugelvolumen	m^3
v	Wachstumsgeschwindigkeit der Keime	m/s
\vec{v}	Geschwindigkeit des Koordinatensystems bzw. des Lasers	m/s
v_{ac}	Phasenfrontgeschwindigkeit zwischen kristalliner und amorpher Phase	m/s
v_{cl}	Phasenfrontgeschwindigkeit zwischen kristalliner und flüssiger Phase	m/s
ω	Kreisfrequenz	s^{-1}
X	kristalliner Anteil	-
$X_{(i)}$	kristalliner Anteil (in i -tem Volumen)	-
X_s	kristalliner Anteil, bei dem das epitaktische Wachstum stoppt	-

Danksagung

Der Abschluss dieser Dissertation erfüllt mich nicht nur mit Stolz, sondern auch mit einer großen Dankbarkeit gegenüber den vielen Menschen, die mit ihren kleinen und großen Diensten während der letzten vier Jahre zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Beim Resümieren dieser Zeit, fallen mir ohne Probleme über 40 Leute ein, die es verdient haben, hier erwähnt zu werden.

Ganz besonderer Dank gilt

- meiner Frau Juliane und meiner Tochter Luise, die mir immer wieder Kraft, Motivation und Ausdauer geschenkt haben, um das alles durchzustehen.
- meinen Eltern Elvira und Rainer, die es mir überhaupt erst ermöglicht haben diesen Weg zu gehen und mich fortwährend unterstützen.
- dem Rest meiner Familie, meinen Freunden und nicht zuletzt Gott für den nötigen Rückhalt bei und neben der Arbeit.
- meinem Doktorvater PD Dr. Fritz Falk für die ungezählten theoretischen sowie praktischen Anregungen und Ratschläge und für die dauerhaft gute Betreuung seines letzten Doktoranden bis hinein in seinen Ruhestand.
- Prof. Dr. Frank Schmidl, Prof. Dr. Steffen Teichert und Dr. habil. Detlef Klimm für die Bereitschaft ein Gutachten dieser Arbeit anzufertigen.
- Dr. Gudrun Andrä für ein stabiles Beschäftigungsverhältnis und die fortwährende praktische und fachliche Unterstützung. Meistens kam ich mit einem besseren Gefühl aus ihrem Büro als mit dem ich hinein gegangen bin.
- Dr. Joachim Bergmann für seine unersetzliche Hilfe bei allem Optischen und für seine vielen kritischen aber meist berechtigten Fragen.
- Prof. Dr. Steffen Teichert für das Opfern seiner sehr knapp bemessenen Zeit, um mich bei den diversen Messungen an der EAH Jena zu beraten.
- Annett Gawlik für ihre Hilfe bei vielen kleinen praktischen Dingen und für die besten Silizium-Dünnschichten, die es gibt.
- Dr. (in spe) Ingmar Höger für die Teilhabe an seinem photovoltaischen Wissen, die schönen bunten EBSD-Bilder und den besten Vizevorstandsvorsitzenden im Bürorat 201 (LTG). Es war mir eine Freude mit ihm zu promovieren, Doktorhüte zu bauen und erste elterliche Erfahrungen zu teilen.
- Hans-Peter Linke für sein Fachwissen, seine Sorge um unsere Sicherheit und für seine Weltanschauung, die meinen Horizont beträchtlich erweiterte.
- Matthias Urban, der mit einer zehnminütigen Demonstration seines Könnens meinen Laser (und damit meine Dissertation) wieder zum Leben erweckte.
- Andrea und Dr. Jan Dellith, Christa Schmidt und Sharang, die trotz vieler Fehlschläge nie aufhörten meinen Wünschen zum Sichtbarmachen von Silizium-Nanokristallen nachzugeben.

- Andreas Ihring für das Bereitstellen zahlreicher SiO₂-Schichten, die fast schneller fertig waren als ich sie bestellt hatte.
- Dr. Björn Eisenhower für die SIMS-Messungen und die vielen interessanten Gespräche beim Mittagessen und Pokerspielen.
- Torsten Pliewischkies, der mir mit seinen Fragen und Erklärungen oft einen anderen Blickwinkel auf die Dinge gab.
- André Bikowski, dessen konsequente und effiziente Arbeitsweise mir immer wieder als Vorbild diente und dessen Diplomarbeit einen wichtigen Beitrag zur vorliegenden Dissertation lieferte.
- den Mitarbeitern des Universitätsrechenzentrums der FSU Jena, die mir den Zugang zu allerlei hilfreicher Software ermöglichten.
- dem ganzen IPHT Jena für die Bereitstellung der nötigen Infrastruktur und die guten Arbeitsbedingungen.

Weiterhin danke ich auch Lutz Bach, Arne Bochmann, Uwe Brückner, Dr. Frank Garwe, Barbara Geisenhainer, Angela und Dietrich Hayn, Alexander Horle, Maximilian Hupfer, Martin Jahn, Dr. Guobin Jia, Andreas Johannes, Dr. habil. János Lábár, Jens Liefeith, Silke Neuhaus, Dr. Jonathan Plentz, Andy Scheffel, Dr. Henrik Schneidewind, Ingo Sill, Prof. Dr. Elke Wendler, dem Team der Werkstatt des IPHT, Mario Ziegler und allen, die ich unabsichtlich vergessen habe für ihre Zuarbeiten, Hinweise und Tipps.

Publikationen und Präsentationen

Publikationen

- Andrä, G.; Bergmann, J.; Gawlik, A.; Höger, I.; **Schmidt, T.**; Falk, F.; Burghardt, B.; Eberhardt, G. Laser induced crystallization processes for multicrystalline silicon thin film solar cells. *Proc. 25th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.* Valencia; 2010. 3538–3542.
- Andrä, G.; Bergmann, J.; Gawlik, A.; Plentz, J.; Höger, I.; **Schmidt, T.**; Falk, F. Thin film solar cells based on diode laser crystallized polycrystalline silicon. *Proc. 26th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.* Hamburg; 2011. 2803–2806.
- **Schmidt, T.**; Höger, I.; Gawlik, A.; Andrä, G.; Falk, F. Solid phase epitaxy of silicon thin films by diode laser irradiation for photovoltaic applications. *Thin Solid Films* 520: 7087–7092; 2012.
- Höger, I.; **Schmidt, T.**; Landgraf, A.; Schade, M.; Gawlik, A.; Andrä, G.; Leipner, H. S.; Falk, F. In situ excimer laser irradiation as cleaning tool for solid phase epitaxy of laser crystallized polycrystalline silicon thin films. *Phys. status solidi* 210: 2729–2735; 2013.
- **Schmidt, T.**; Gawlik, A.; Schneidewind, H.; Ihring, A.; Andrä, G.; Falk, F. Experimental setup for investigating silicon solid phase crystallization at high temperatures. *Opt. Express* 21: 16296–16304; 2013.
- **Schmidt, T.**; Lábár, J. L.; Falk, F. TEM analysis of Si thin films prepared by diode laser induced solid phase epitaxy at high temperatures. *Mater. Lett.* 122: 37–40; 2014.
- Pliewischkies, T.; **Schmidt, T.**; Höger, I.; Bergmann, J.; Gawlik, A.; Andrä, G.; Falk, F. Thermal stresses and cracking behavior during laser crystallization of silicon on glass for thin film solar cells. *Phys. status solidi* : n/a–n/a; 2014.
- Gawlik, A.; Plentz, J.; Höger, I.; Andrä, G.; **Schmidt, T.**; Brückner, U.; Falk, F. Multicrystalline silicon thin film solar cells on glass with epitaxially grown emitter prepared by a two-step laser crystallization process. *Phys. status solidi* : n/a–n/a; 2014.
- **Schmidt, T.**; Bergmann, J.; Gawlik, A.; Höger, I.; Andrä, G.; Hauschild, D.; Lissotschenko, V. Multicrystalline silicon solar cells on glass based on a laser crystallization process using a new 980 nm diode laser developed by LIMO. *Proc. 29th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.* Amsterdam; 2014. n/a–n/a.

Konferenzbeiträge

- Andrä, G.; Bergmann, J.; Gawlik, A.; Höger, I.; **Schmidt, T.**; Falk, F.; Burghardt, B.; Eberhardt, G. Laser induced crystallization processes for multicrystalline silicon thin film solar cells [Poster]. *25th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.* Valencia; 2010.
- **Schmidt, T.**; Andrä, G.; Falk, F. Epitaxial Crystallization of Silicon by Diode Laser Irradiation for Thin Film Solar Cells on Glass [Poster]. *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* Dresden; 2011.
- Andrä, G.; Bergmann, J.; Gawlik, A.; Plentz, J.; Höger, I.; **Schmidt, T.**; Falk, F. Thin film solar cells based on diode laser crystallized polycrystalline silicon [Poster]. *26th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.* Hamburg; 2011.
- **Schmidt, T.**; Bergmann, J.; Höger, I.; Gawlik, A.; Andrä, G.; Falk, F.; Weizman, M. Polycrystalline silicon layers with <100>-oriented grain texture for thin film solar cells [Poster]. *28th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.* Paris; 2013.
- **Schmidt, T.**; Bergmann, J.; Gawlik, A.; Höger, I.; Andrä, G.; Falk, F.; Hauschild, D.; Lissotschenko, V. Multicrystalline silicon solar cells on glass based on a laser crystallization process using a new 980 nm diode laser developed by LIMO [Poster]. *29th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib.* Amsterdam; 2014.

Lebenslauf

Persönliches

Name Thomas Schmidt
Geboren am 29.07.1986 in Gera
Familienstand verheiratet, ein Kind

Bildungsweg

09/1997 – 05/2005 Karl-Theodor-Liebe Gymnasium, Gera
Abschluss: *Abitur*
Note: *1,3*

10/2005 – 10/2010 Studium der Physik (modularisiert) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Abschluss: *Diplom-Physiker*
Note: *1,3*

Anstellungen

09/2007 – 10/2007 Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Festkörperphysik
studentische Hilfskraft

03/2008 – 11/2008 Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Festkörperphysik
studentische Hilfskraft, Anfertigung einer Studienarbeit
Note: *1,0*

03/2009 – 08/2009 Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Angewandte
Physik
studentische Hilfskraft

09/2009 – 10/2010 Institut für Photonische Technologien e.V. Jena
studentische Hilfskraft, Anfertigung einer Diplomarbeit
Note: *1,0*

11/2010 – heute (Leibniz-) Institut für Photonische Technologien e.V. Jena
wissenschaftlicher Mitarbeiter

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die nachstehend aufgeführten Personen haben mir in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen (Abkürzungen der Institute siehe Kapitel 2):

- Joachim Bergmann (IPHT): UV/VIS-Spektroskopie-Messungen
- Andrea Dellith (IPHT): einige REM-Aufnahmen
- Björn Eisenhawer (IPHT): SIMS-Messungen
- Annett Gawlik (IPHT): ALD von SiO_2 , Abscheidung der meisten a-Si-Schichten durch EBE
- Ingmar Höger (IPHT): Abscheidung einiger a-Si-Schichten durch EBE, einige EBSD-Aufnahmen, Anfertigung des Tiefenprofils der amorphisierten Wafer (FIB, EBSD)
- Andreas Ihring (IPHT): Herstellung der PECVD- SiO_2 -Schichten
- Martin Jahn (IPHT): Raman-Spektroskopie
- Andreas Johannes (FSU): Amorphisation der Silizium-Wafer
- János Lábár (MFA): TEM-Aufnahmen
- Jens Liefeth (EAH): einige XRD-Messungen
- Andy Scheffel (IPHT): EDX an Molybdänquellen
- Christa Schmidt (IPHT): AFM- und einige XRD-Messungen
- Henrik Schneidewind (IPHT): Sputtern von Molybdänschichten
- Sharang (EAH): einige EBSD-Aufnahmen, einige REM-Aufnahmen
- Mario Ziegler (IPHT): ALD von Al_2O_3

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Ort, Datum

Unterschrift